ACTA PHYSICA POLONICA

TOM III

VOLUME III

WARSZAWA· 1934

Drukarnia i Litografja
„JAN COTTY"
Warszawa, Kapucyńska 7.

SPIS RZECZY TOMU III.

TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME III.

Prof. Dr. hon. c.

IGNACEMU MOŚCICKIEMU

obecnie

Prezydentowi Rzeczypospolitej Polskiej

w trzydziestolecie pracy naukowej

w hołdzie



Prof. Dr. hon. c. IGNACY MOŚCICKI
Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej.

Profesor Dr. hon. c. Ignacy Mościcki.

W roku bieżącym upływa trzydzieści lat od ogłoszenia pierwszej pracy naukowej Profesora Dr. hon. c. Ignacego Mościckiego, obecnie Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej. Praca ta przedstawia wyniki badań z dziedziny fizyki doświadczalnej, badań przeprowadzonych w Instytucie Fizycznym Uniwersytetu Fryburskiego, wówczas, gdy młody uczony był asystentem przy katedrze fizyki tego Uniwersytetu.

To stanowi punkt wyjścia i nawiązuje do genezy niniejszego tomu „Acta Physica Polonica", który fizycy polscy składają w hołdzie Profesorowi Dr. hon. c. Ignacemu Mościckiemu.

Jest to punkt wyjścia, podstawą natomiast jest działalność naukowa dostojnego Jubilata.

Ignacy Mościcki urodził się 1 grudnia 1867 w Mierzanowie w ziemi Płockiej. Wykształcenie średnie otrzymał w szkołach w Płocku i Warszawie; w r. 1887 rozpoczął studja wyższe na wydziale chemji Politechniki Ryskiej, gdzie w r. 1891 wykonywa pracę doplomową. W r. 1892 wyjeżdża do Londynu, gdzie pracuje w przemyśle, i niewiele tylko czasu może poświęcić na pracę w laboratorjum Technical College, Finsbury.

Po tym trudnym okresie ciężkiej pracy następuje okres intensywnej działalności naukowej. W r. 1899 profesor Wierusz-Kowalski powierza Ignacemu Mościckiemu asystenturę przy katedrze fizyki Uniwersytetu Fryburskiego w Szwajcarji. Znalazłszy się w pracowni uniwersyteckiej, zaopatrzonej w środki badawcze, Ignacy Mościcki obok swych obowiązków natury pedagogicznej, które wypełnia skrupulatnie, rozwija niezmiernie żywą pracę naukową, prowadząc szereg badań fizycznych, związanych ze swemi pomysłami wynalazczemi. Jego wie-

dza i zapał udzielają się innym i pod jego kierunkiem wykonywane są prace: R. Wybranowskiego („Etude sur la charge des condensateurs", 1904), B. Zdanowskiego („Nouvelle méthode pour la mesure des résistances liquides", 1904), K. Kasperowicza („Studium über die Festigkeit von Dielektrika", 1908), J. Modzelewskiego („Etude sur l'emploi, comme condensateur, d'éléments électrolytiques à électrodes d'aluminium", 1908), przyjęte jako prace doktorskie z fizyki na Uniwersytecie Fryburskim.

Zagadnienia technologji chemicznej pochłaniają jednak coraz więcej uwagę I. Mościckiego, tak iż zachowując zawsze sposób myślenia naukowca i stosując właściwe mu metody pracy. zześrodkowuje swą działalność w dziedzinie rozwiązywania zagadnień przemysłowych.

Już przy końcu swej asystentury, w r. 1900, rozpoczyna prace nad zagadnieniem wytwarzania kwasu azotowego z azotu i tlenu powietrza na drodze wytwarzania tlenków azotu w obszarze wyładowań elektrycznych o wysokiem napięciu. Pomimo dodatnich wyników otrzymanych w próbnej fabryczce, pracującej według tej metody, a założonej we Fryburgu, w r. 1903 prowadzi dalsze prace, mając na widoku tworzenie się tlenków azotu w wirującym w polu magnetycznem łuku elektrycznym. Już w r. 1905 piec taki uruchomiony był we Fryburgu, a udoskonalone modele tego rodzaju pieców pracują jeszcze obecnie w Zakładach „Azot" w Jaworznie. W tym to okresie opracowuje Ignacy Mościcki znane obecnie w całym świecie kondensatory na wysokie napięcia, analizuje zjawiska przepięć elektrycznych i daje celowe zabezpieczenia sieci od nich, następnie kolejno zwraca się do opracowania nowego sposobu absorbcji składników występujących w produktach gazowych w małych stężeniach, elektrotermicznej syntezy cjanowodoru, buduje i uruchamia dużą fabrykę kwasu azotowego w Chippis.

W r. 1912 Ignacy Mościcki zostaje powołany na katedrę chemji fizycznej i elektrochemji technicznej do Politechniki Lwowskiej. Obejmując katedrę w styczniu 1913 r., ofiarowuje Politechnice Lwowskiej bogaty zbiór przyrządów i maszyn, które w okresie swych prac we Fryburgu stopniowo gromadził i uzupełniał, i w krótkim czasie organizuje tam nowy Instytut Elektrochemiczny. Na tej placówce rozwija intensywną działalność, pomi-

mo wyjątkowo trudnych warunków pracy podczas wojny. W przekonaniu konieczności stworzenia placówek o charakterze badawczym, zawiązuje spółkę pod nazwą Instytut Badań Naukowych i Technicznych „Metan”, którego celem jest badanie naukowe problemów przemysłowych. Dzięki inicjatywie i niezwykłej pracy Ignacego Mościckiego „Metan” rozwija się stopniowo i w r. 1922 zostaje przekształcony na „Chemiczny Instytut Badawczy”, który od r. 1928 pracuje już we własnych gmachach w Warszawie (Żoliborz).

Wynikiem działalności tego okresu jest rozwiązanie szeregu zadań z różnych dziedzin przemysłu, rozwiązanie, prowadzące do wielu patentów. Przytoczę tutaj: rozdzielanie emulsji ropnej, zmydlanie cjanków, metodę i urządzenie służące do zagęszczania i skraplania amonjaku z par, otrzymywanie kwasu siarkowego z kwaśnego siarczanu sodowego, stężanie rozcieńczonego kwasu azotowego, oparte na zastosowaniu właściwości stanu sferoidalnego, otrzymywanie tlenku glinowego z glinek krajowych, oraz szereg prac, metod i patentów, związanych z destylacją ropy naftowej, gazoliny z gazów ziemnych i wiele innych. W r. 1922 uruchamia, pokonywując wielkie trudności, fabrykę azotniaków w Chorzowie i kieruje nią do r. 1926, podnosząc jej produkcję z 70000 do 170000 tonn. Wszystkie te prace prowadzi, wypełniając również obowiązki pedagogiczne, związane ze stanowiskiem profesora w Politechnice Lwowskiej. Przytoczone poniżej dane wskazują, jak naukowy świat akademicki oceniał pracę Profesora Ignacego Mościckiego.

W latach 1915/16 i 1916/17 piastuje godność i trudne, szczególnie w okresie wojennym, obowiązki Dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Lwowskiej. W r. 1921 zostaje mianowany profesorem zwyczajnym technologji chemicznej nieorganicznej i elektrochemji technicznej. Tegoż roku na wniosek Wydziału Mechanicznego Politechnika Lwowska nadaje mu tytuł doktora honoris causa za zasługi na polu nauki i przemysłu. W czerwcu r. 1921 zostaje wybrany Rektorem Politechniki Lwowskiej, jednak wskutek przyjęcia w dwa miesiące później powołania na profesora Politechniki Warszawskiej, godności tej nie obejmuje. Naskutek wniosku z 8 maja 1926 r. Profesor Ignacy Mościcki zostaje mianowany profesorem honorowym Politechniki Lwowskiej. Wreszcie Zgromadzenie Narodowe obiera Profesora Igna-

cego Mościckiego w dniu 1 czerwca 1926 roku Prezydentem Rzeczypospolitej Polskiej.

Profesor Ignacy Mościcki jest członkiem czynnym Polskiej Akademji Umiejętności, Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, członkiem założycielem i członkiem honorowym Akademji Nauk Technicznych, doktorem honoris causa Wydziału Mechanicznego Politechniki Lwowskiej, Wydziału Chemicznego i Elektrycznego Politechniki Warszawskiej, Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie, doktorem honorowym Sorbony w Paryżu, doktorem honoris causa Uniwersytetu Estońskiego w Tartu (Dorpacie), oraz profesorem honorowym Politechniki Lwowskiej i Politechniki Warszawskiej.

Po objęciu urzędu Prezydenta Rzeczypospolitej Polskiej działalność naukowo-techniczna Profesora Ignacego Mościckiego bynajmniej nie ustaje i zainteresowanie postępami i zagadnieniami wiedzy, a w szczególności fizyki, pozostaje nadal bardzo żywem. Wspomnę tu choćby dokonane w ostatnich latach opracowanie metody otrzymywania powietrza, oczyszczonego od wszelkich zawiesin i odpowiednio zjonizowanego.

Podczas całego swego w wyniki prac bogatego życia, pochłonięty — zdałoby się — całkowicie opracowywaniem trudnych i zawiłych zagadnień naukowo technicznych, Ignacy Mościcki nie zapominał nigdy o sprawach narodowych polskich, biorąc udział, częstokroć bardzo żywy, w organizacjach niepodległościowych, jak np. w kołach, skupiających się przy wydawanym w Londynie „Przedświcie". Jak wielkiej wiary jego w bliską wielką przyszłość Polski dowodzi fakt, że przy oddawaniu patentów konsorcjum kapitalistów, Ignacy Mościcki wyłączył z tych licencyj ziemie Rzeczypospolitej Polskiej (było to jeszcze przed wojną). Po przyjeździe do Lwowa stał zawsze na stanowisku ściśle polskiej myśli politycznej, jako jeden z delegatów lwowskich bierze udział w pracach N. K. N., otacza opieką P. O. W., pod jego kierownictwem organizuje się w r. 1917 Liga Niezawisłości Polski, mająca na celu scalenie akcji niepodległościowej wszystkich partyj politycznych.

Fizyk, zapoznając się z przebiegiem licznych prac Profesora Ignacego Mościckiego oraz z ich wynikami, mimo iż znakomita ich większość należy do dziedziny technologji chemicznej, odnajduje w nich indywidualność młodego uczonego, którego

wnikliwa myśl, wyrobiona na terenie nauk ścisłych, wykrywa w zawiłym zespole zjawisk te czynniki i ich zależności, które decydują o przebiegu zjawisk. Głęboka znajomość zjawisk fizyko-chemicznych i ich praw, połączona z samodzielnością myśli i konsekwencją w jej rozwijaniu, z niesłychaną wytrwałością, niezbędną do rozwiązywania zagadnień na drodze zarówno rozumowań, jak i długich pomiarów — pozwoliły osiągnąć bogate wyniki.

W rozległej swej działalności Prof. Ignacy Mościcki jest tak zrośnięty z myśleniem naukowem, że ujmuje i cały przemysł w jego wytwórczej części jako grę zjawisk fizycznych.

Prace Prof. Ignacego Mościckiego rozwijane nadzwyczaj celowo, a których wyniki są ujęte na podłożu współczesnych poglądów teoretycznych, są nacechowane wielkim objektywizmem, wnioski zaś są wyprowadzane tylko po krytycznej, dojrzałej ocenie tak metody pracy, jak dokładności pomiarów. W żargonie pracownianym nazywamy to „uczciwością naukową" w stosunku do zjawisk.

W ujęciu zjawisk, w koncepcji przeprowadzonych badań i pomysłów odnajdujemy to, co nazwałbym kultem prawdy naukowej, opartej na doświadczeniu. W założeniu i rozwinięciu problemu nawet czysto technicznego dominuje u Prof. Ignacego Mościckiego idea przewodnia, rysująca zasadniczą strukturę przebiegu zjawisk, idea powzięta na podstawie naukowych, teoretycznych, koncepcyj. Ta zdolność ujęcia i zastosowania zasad i metod czysto naukowych do zagadnień przemysłu, jest bodaj jednym z czynników najsilniej wpływających na tak znaczną wydajność Jego pracy. W realizacji zarówno pomiarów i badań wstępnych, jak i ostatecznych instalacyj, znów widzimy owego fizyka eksperymentatora, szukającego na podstawie poglądów teoretycznych i znajdującego w wynikach celowych doświadczeń najbardziej odpowiednie zespoły aparatur, zapewniające żądany przebieg zjawisk.

Zamiłowanie do pięknie pomyślanych przyrządów wyrobione już było u Prof. Ignacego Mościckiego w czasach jego asystentury przy katedrze fizyki. Dr. J. Modzelewski, mówiąc o tym okresie pracy wspomina, iż asystent Mościcki patrzył na przyrząd fizyczny, jak rozmiłowany zbieracz patrzy na najpiękniejsze przedmioty swych zbiorów. Gdy jednak porównamy, z jaką łatwością je zmienia i doskonali, zdajemy sobie spra-

wę, iż stosunek jego do opracowanych przez się przyrządów posiadał i inne cechy, oparte na przemyśleniu ich celowości w myśl obowiązujących praw fizycznych. Występują one zawsze jako zespoły najodpowiedniej skierowywujące przebieg zjawisk fizycznych, czy fizyko-chemicznych w narzuconym przez ich twórcę kierunku.

Tak w samej koncepcji tych najliczniejszych prac Prof. Ignacego Mościckiego, należących do dziedziny technologji, jak w przeprowadzeniu ich realizacji, aż do budowy aparatur włącznie,—stanowisko nadrzędne, kierownicze, zajmuje myśl naukowa; punktem wyjścia i podstawą są prawa fizyki. Główne cechy umysłowości, skrystalizowanej w pierwszym okresie działalności naukowej, działalności fizyka eksperymentatora, pozostają równie żywe do dnia dzisiejszego.

Przypadająca w roku bieżącym trzydziesta rocznica ogłoszenia pierwszej pracy naukowej Prof. Dr. hon. c. Ignacego Mościckiego znajduje żywy oddźwięk w szerokich kołach fizyków polskich, którzy przez swój organ „Acta Physica Polonica" przyłączają się do jej obchodu, składając niniejszy tom w hołdzie Dostojnemu Jubilatowi.

S. Pieńkowski.

Prof. Dr. hon. c. Ignace Mościcki.

Cette année s'écoulent trente ans depuis la publication du premier travail scientifique du Prof. Dr. honoris causa Ignace Mościcki, actuellement Président de la République Polonaise.

Ce travail expose les résultats des recherches de physique expérimentale conduites à l'Institut de Physique de l'Université de Fribourg, alors que le jeune savant était assistant du cours de physique à cette Université.

C'est à l'occasion de cet anniversaire que les physiciens polonais dédient le présent volume des „Acta Physica Polonica" au Prof. Dr. h. c. I. Mościcki. C'est également à cette occasion que nous tenons à retracer ici son activité scientifique.

I. Mościcki, né le 1 décembre 1867 à Mierzanów près de Płock, fit ses études secondaires aux écoles de Płock et de Varsovie et ses études supérieures à l'Ecole Polytechnique de Riga, où il déposa son travail de diplôme en 1891.

Parti en 1892 pour Londres il y travaille dans l'industrie et ne peut consacrer que peu de temps aux recherches de laboratoire à Finsbury Technical College.

Après cette période assez aride commence une période nouvelle de travail scientifique très intense. En 1899 il est appelé par le Professeur Wierusz-Kowalski au poste d'assistant de physique à l'Université de Fribourg en Suisse. Ayant trouvé dans ce laboratoire universitaire les moyens de recherches adéquats il s'adonne au travail scientifique d'une façon suivie malgre les charges pédagogiques de son mandat qu'il remplit scrupuleusement. L'impulsion qu'il engendre dans son entourage fait éclore de nouvelles recherches entreprises par ses collaborateurs et élèves; parmi celles-ci signalons quelques travaux qui ont été pré-

sentés et acceptés comme thèses de doctorat de physique à l'Université de Fribourg: B. Zdanowski: „Nouvelle méthode pour la mesure des résistances liquides". R. Wybranowski: „Etude sur la charge des condensateurs", K. Kasperowicz: „Studium über die Festigkeit der Dielektrika", J. Modzelewski: „Etude sur l'emploi, comme condensateur, d'éléments électrolytiques à électrodès d'aluminium".

Les questions de technologie chimique attirant de plus en plus son esprit, I. Mościcki concentre son activité dans le domaine de la recherche industrielle tout en gardant la vue d'un chercheur scientifique et les méthodes qui lui sont propres. Déjà en 1900, vers la fin de son mandat d'assistant, il commence ses travaux sur la synthèse de l'acide nitrique en partant de l'azote et de l'oxygène de l'air et en employant comme produits intermédiaires les oxydes d'azote formés dans des décharges à haute tension. Il organise alors à Fribourg une petite usine de production d'acide nitrique et, encouragé par les résultats positifs obtenus, il développe en 1903 une méthode nouvelle basée sur la formation d'oxydes d'azote dans un arc électrique tournant dans un champ magnétique. En 1905 un four de ce type a été mis en service à Fribourg et des modèles perfectionnés sont encore en usage actuellement aux usines „Azot" à Jaworzno.

C'est également à cette époque qu'Ignace Mościcki élabore et réalise ses condensateurs pour haute tension connus universellement, analyse les effets des survoltage sur les circuits électriques et y introduit des dispositifs de protection très efficaces; il travaille aussi les questions de l'adsorption des constituants d'un mélange gazeux par diverses substances et de la synthèse électrothermique de l'acide cyanhydrique; une grande usine d'acide nitrique est également construite et ouverte sous sa direction à Chippis.

En 1912 I. Mościcki est appelé à la chaire de chimie physique et d'électrochimie industrielle à l'Ecole Polytechnique de Lwów. A cette occasion il fait don à cet institut d'une riche collection d'appareils des recherches rassemblés pendant son séjour en Suisse.

Il organise ensuite à Lwów un nouvel Institut d'Electrochimie. Il y développe une activité intense malgré les conditions difficiles amenées par la guerre. Persuadé de l'importance d'in-

stitutions de recherches il organise une société dénommée Institut de Recherches Scientifiques et Techniques „Metan" ayant pour but l'étude scientifique des problèmes posés par l'industrie. Grâce à l'initiative et la ténacité du Professeur I. Mościcki, la société „Metan" se développe de plus en plus pour devenir en 1922 l'important Institut de Recherches Chimiques qui depuis 1928 poursuit son activité dans ses nouveaux bâtiments à Varsovie (Żoliborz).

Parmi les nombreux résultats ultérieurs tant scientifiques qu'industriels obtenus par le Prof. I. Mościcki, dont plusieurs lui valurent l'obtention de brevets, citons la séparation du pétrole des émulsions du produit brut dans l'eau, la saponification des cyanures, une méthode et un appareillage de concentration et de condensation de l'ammoniaque, l'obtention de l'acide sulfurique en partant du sulfate acide de sodium, la concentration de l'acide nitrique basée sur les propriétés de l'état sphéroïdal, l'extraction de l'oxyde d'aluminium de la terre glaise du pays, une série de travaux ayant trait à la distillation du pétrole et de la gazoline provenant des gaz naturels etc.

En 1922, ayant vaincu de multiples difficultés, il met en marche une usine de composés azotiques à Chorzów et la dirige jusqu'en 1926 en élevant sa production annuelle de 70000 à 170000 tonnes.

Toute cette activité n'a pas empêché le Prof. I. Mościcki de remplir simultanément ses devoirs pédagogiques à l'Ecole Polytechnique de Lwów.

L'appréciation du monde scientifique des travaux du Prof. I. Mościcki a été des plus élogieuses. Les quelques faits saillants suivants en font foi. En 1915/16 et 1916/17 il est élu doyen de la faculté de chimie de l'Ecole Polytechnique de Lwów. Sa nomination de professeur ordinaire de technologie de chimie inorganique et d'électrochimie industrielle date de 1921. Au cours de la même année il est nommé docteur honoris causa de la faculté de mécanique de la même école en appréciation de ses multiples travaux scientifiques et industriels.

Elu en juin 1922 au poste de recteur de l'Ecole Polytechnique de Lwów il ne peut prendre possession de ses nouvelles fonctions ayant été appelé peu de temps après comme professeur à l'Ecole Polytechnique de Varsovie. L'Ecole Politechnique de

Lwów lui décerne le titre de professeur honoraire le 8 mai 1926.

Enfin l'Assemblée Nationale élit le Prof. I. Mościcki Président de la République le 1 juin 1926.

Le Prof. I. Mościcki est membre titulaire de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres, de la Sociéte des Sciences de Varsovie, membre fondateur et membre honoraire de l'Académie des Sciences Techniques à Varsovie, docteur honoris causa de l'Ecole Polytechnique de Lwów, de l'Ecole Polytechnique de Varsovie, de l'Université Stefan Batory à Wilno, de l'Université d'Estonie à Tartu, docteur honoraire de la Sorbonne, professeur honoraire de l'Ecole Polytechnique de Lwów et de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

Après l'élection à la dignité de Président de la République son activité scientifique et technique ne tarit pas et l'intérêt qu'il porte aux problèmes et progrès de la science, en particulier à la physique, reste aussi vif qu'auparavant. Citons, par exemple, la conception et la mise au point d'une méthode de préparation de l'air convenablement ionisé et dépourvu de toutes suspensions, problème important au point de vue hygiénique et sanitaire.

Malgré cette vie active et ces efforts fructueux qui, à première vue, sont consacrés exclusivement à la solution de problèmes scientifiques et techniques, le Prof. I. Mościcki n'a jamais cessé de s'intéresser aux mouvements nationaux polonais et de prendre une vive part dans diverses organisations patriotiques, par exemple dans les milieux se groupant auprès le journal „Przedświt" édité à Londres. Il était toujours persuadé de la proche délivrance de la nation polonaise. Un exemple frappant de cette idée ne réside-t-il pas dans le fait que, avant la guerre, cédant ses brevets à des capitalistes étrangers, il exceptait toujours les territoires polonais des domaines d'application de ses licences. Dès son arrivée à Lwów il est délégué comme un des représentants de cette ville à „Naczelny Komitet Narodowy" et s'occupe activement de „Polska Organizacja Wojskowa". Il organise en 1917 une Ligue d'indépendance polonaise ayant pour but l'union des efforts des divers partis politiques.

Bien que la plupart des travaux du Prof. I. Mościcki s'est concentrée plutôt sur des problèmes de technologie chimique, même le physicien pur qui en prend connaissance retrouve chez l'auteur une individualité tout à fait remarquable et une pensée

disciplinée par des habitudes de raisonnement scientifique, pensée qui, dans un ensemble compliqué de phénomènes, parvient à dégager les facteurs essentiels. Une profonde connaissance des phénomènes physico-chimiques, une indépendance de jugement ainsi qu'une persévérance, indispensable à la solution des problèmes tant par un raisonnement que par de longues et difficiles mesures, ont donné ces résultats nombreux et de haute portée. Dans la pensée du Prof. I. Mościcki le raisonnement scientifique est si intimément lié aux conceptions industrielles qu'il n'envisage celles-ci que sous l'aspect d'un jeu de phénomènes physiques.

Les travaux du Prof. I. Mościcki ont pour base les théories contemporaines; d'autre part, ils sont caractérisés par un criticisme remarquable: les conclusions tirées des observations sont le résultat d'une mûre réflexion et d'une évaluation judicieuse de la précision des méthodes employées. La manière d'envisager les phénomènes et la conception des recherches sont caractérisées par ce qu'on pourrait appeler le culte de la vérité scientifique basée sur l'expérience.

Le problème que le Prof. I. Mościcki se pose et qu'il résout possède toujours ce trait dominant: que l'idée fondamentale servant de fil directeur est basée sur des conceptions d'ordre théorique et c'est elle qui guide la réalisation des expériences. La faculté d'adapter des méthodes purement scientifiques à des problèmes industriels est probablement un des facteurs les plus importants de la grande efficacité du travail du Prof. I. Mościcki.

La réalisation expérimentale de ses vues théoriques nous le montre comme physicien expérimentateur qui, se basant sur la théorie, trouve, à la suite de ses expériences, les ensembles d'appareillages les plus aptes à la production des phénomènes désirés.

La prédilection du Prof. I. Mościcki pour des appareils ingénieux et bien conçus s'est développée chez lui dès les premières années de son travail scientifique. En parlant de cette époque le Dr. J. Modzelewski dit que l'assistant Mościcki regardait ses appareils comme un collectionneur passionné regarderait les plus beaux échantillons de ses collections. Les multiples changements et améliorations que le Prof. I. Mościcki apportait aux appareils de sa construction montrent toutefois qu'il cherche en premier lieu à les adapter aux buts auxquels ils

doivent servir. Ces appareils sont toujours construits de manière à orienter les phénomènes physiques ou physico-chimiques dans la direction choisie par leur créateur.

La conception des expériences, leur réalisation jusqu'à la construction d'appareillages montrent chez le Prof. I. Mościcki la présence d'une idée théorique qui dirige la recherche et qui est basée sur une profonde connaissance des lois de la physique.

Ces caractères de la mentalité du Prof. I. Mościcki se retrouvent aussi vivaces maintenant qu'ils l'étaient aux débuts de ses recherches expérimentales.

Le trentième anniversaire de sa première publication trouve un vif écho dans les milieux de physiciens polonais qui, par leur organe „Acta Physica Polonica", se joignent à la manifestation en honneur de l'éminent Professeur.

S. Pieńkowski.

L. Infeld.
(Research fellow of the Rockefeller Foundation).

Dirac's equation in the general relativity theory.

Równania Diraca w ogólnej teorji względności.

Streszczenie.

Praca niniejsza związana jest ściśle z wynikami sformułowanemi w pracy „Die Wellengleichung des Elektrons in der allgemeinen Relativitätstheorie" (I. Infeld i B. L. v. d. Waerden, Pruska Ak. Um. 1933, str. 380). Przy użyciu tego samego aparatu matematycznego, t. j. uogólnionego rachunku spinorowego, osiągnięto tutaj następujące wyniki:

1. Wykazano, że w ogólnym wypadku, (gdy istnieje zarówno obce pole elektromagnetyczne jak i pole falowe scharakteryzowane przez funkcje Diraca) można sformułować równania grawitacyjne, czyniące zadość warunkom zachowania energji i impulsu.

2. Zarówno równania Maxwella, jak równania Diraca, jak i wreszcie równania grawitacyjne, można wyprowadzić z jednej wspólnej zasady warjacyjnej.

3. Sprowadzenie równań Diraca do formy ogólnoniezmienniczej usuwa jeden z zarzutów stawianych dotychczas równaniom Diraca: funkcje Diraca stają się wszędzie skończone, nawet dla centralnego punktu atomu, t. j. dla $r = 0$.

Rękopis otrzymany dn. 9 marca 1934.

Many papers have been published dealing with the connection between the general relativity theory and Dirac's wave equations. The main problem is that of expressing Dirac's equations in a general covariant form. A solution of this problem was the subject matter of the

paper [1]) „Die Wellengleichung des Elektrons in der allgemeinen Relativitätstheorie" (cited in the present paper as I. See also the papers cited there).

The considerations discussed and the results indicated below are closely connected with those contained in the above cited paper (I) and the same symbols are used here.

Im this paper, we propose to discuss the further problem of finding the appropriate gravitational equations which encompass the electrical as well as the material field. The present paper is intended to deal with this further problem and also with the derivation of the Maxwell, Dirac and gravitational equations from a variational principle.

§§ 5 — 9 deal with the problem of a hydrogen atom. There, by a consideration of the gravitational field of the proton, it is shown that the Dirac's functions ψ^α, χ_α are always finite, even for $r = 0$.

§ 1. We intend here first to repeat briefly some of the results obtained in I. In that paper, a two dimensional complex spin-space was connected with every point of a Riemannian four dimensional space (g_{11} to $g_{33} < 0$, $g_{44} > 0$). The vectors and the tensors of the spin-space are called spinors.

The two dimensional spin-manifold is characterised by a worldvector φ_s and a non-symmetrical world tensor Φ_{sk} : [2])

$$\Phi_{sk} = \partial_s \varphi_k - \partial_k \varphi_s . ^{3)} \tag{1}$$

φ_s characterises the parameters of the displacement and Φ_{sk} the curvature on the spin - space.

The geometrical quantities φ_k and Φ_{sk} have to be identified with the corresponding physical quantities, namely potential vector and electromagnetic bivector. We thus obtain the geometrical interpretation of the physical quantities by which the electromagnetic field is described. We also arrive at the first system of Maxwell's equations:

$$\Phi_{kl/s} + \Phi_{ls/k} + \Phi_{sk/l} = 0. \tag{2}$$

---

[1]) L. Infeld und B. L. v. d. Waerden. Berl. Ber. 1933. Pg. 380.
See also: A. Einstein and W. Mayer, Berl. Ber. Pg. 522. Proc. Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam *36*. Pg. 497, ibid. p. 615.
W. Pauli, Ann. d. Phys. *18*. (1933) Pg. 305, ibid. Pg. 337.
V. Bargmann. Helvetica Physica Acta VII (1934). Pg. 57.

[2]) In I denoted as F_{sk}.

[3]) $\partial_k \equiv \frac{\partial}{\partial x^k}$.

In our spin-manifold there *exists* the wave-field of the electron characterised by the spin-vectors ψ^λ and χ_α (or $\psi^{\dot\lambda}$ and $\chi_{\dot\alpha}$). [3]). It may be recalled. by a way of analogy, that according to the general (not unitary field) relativity theory there exists in the Riemannian manifold the (physical) electromagnetic field. Any unitary field theory must seek to avoid the drawing of a distinction between physics and geometry. Reverting to our spin-manifold, there exists in it a physical wave-field. The geometrical structure of this manifold is determined by the gravitational field as well as by the electromagnetic field. No geometrical interpretation of the quantities which determine the wave-field has up to the present been suggested.

§ 2. Let us suppose that an external electromagnetic field acts upon an electron. Let us further suppose that the current in this field vanishes i. e. the sources of this field are formed by singularities. The second system of Maxwell's equations is then:

$$\partial_k (\sqrt{-g}\, \Phi^{sk}) = 0. \qquad (3)$$

We shall now consider the following two extreme cases:

1. The wave-field of the matter does not exist. This provides the classical problem the solution of which is well known. We have

$$R^l_k - \tfrac{1}{2}\delta^l_k R = \chi\,(-\,\Phi^{la}\,\Phi_{ka} + \tfrac{1}{4}\delta^l_k\,\Phi_{ab}\,\Phi^{ab}), \qquad (4)$$

as the gravitational equations of this problem. (R^l_k is the Riemannian curvature tensor and R the curvature scalar, $\chi =$ gravitational constant). We can derive (3) as well as (4) from a variational principle. If we consider the integral

$$\int \left(\frac{1}{\chi} R + \tfrac{1}{2}\Phi_{sk}\Phi^{sk}\right) \sqrt{-g}\, dx^1 \ldots dx^4 = \int H\, dx^1 \ldots dx^4,$$

we get the equations (3) and (4) by the Hamilton derivation. Equation (3) follows from

$$\frac{\delta H}{\delta \varphi_l} = 0, \qquad (3a)$$

and equation (4) from

$$\frac{\delta H}{\delta g^{kl}} = 0. \qquad (4a)$$

---

[3]) The spinors are denoted by small Greek indices, the vectors and tensors of a Riemannian space by Latin indices (as in 1).

2. We now pass to the second extreme case in which there is no external electromagnetic field but only the wave-field of the free electrons. It was for this case that gravitational equations in I [1]) were formulated. In this case also there exists a symmetrical real tensor T_{kl} which satisfies the law of the conservation of energy and impulse.

Let us now consider the following question. How are we to formulate the gravitational equations in the general case when both the electromagnetic and the wave-field are present? This problem is identical with the problem of how to determine in the gravitational equations

$$R^l_k - \tfrac{1}{2}\,\delta^l_k\,R = \chi\,M^l_k.$$

The symmetrical real tensor M^l_k which takes the form given in (4) when the wave-field vanishes, and the form given for T^l_k in I when the electromagnetic field vanishes. § 4 below deals with this problem.

§ 3. The electron, on which the *external* electromagnetic field acts produces its *own* electromagnetic field. We denote by

$$f_k \text{ and } F_{sk} = \partial_s f_k - \partial_k f_s$$

the potential and the electromagnetic bivector of this field. We shall introduce the following designation: [2])

$$T = i\,(\sigma^{k\dot{\lambda}\mu}\,\chi_{\dot{\lambda}}\,\chi_{\mu/k} - \sigma^{k\lambda\dot{\mu}}\,\chi_{\dot{\mu}|k}\,\chi_{\lambda}) + i\,(\sigma^{k}{}_{\lambda\dot{\mu}}\,\psi^{\lambda}\,\psi^{\dot{\mu}}{}_{|k} - \sigma^{k}{}_{\dot{\lambda}\mu}\,\psi^{\dot{\lambda}}\,\varphi^{\mu}{}_{|k}) \tag{5}$$

T is a real scalar. This is immediately seen if we pass to its conjugate.

Let us now consider the integral

$$\int H\,dx^1 \dots dx^4, \tag{6}$$

where H takes the following form:

$$\frac{1}{\sqrt{-g}}\,H = \frac{1}{\chi}\,R + \tfrac{1}{2}\,\Phi_{sk}\,\Phi^{sk} + F_{sk}\,\Phi^{sk} - 2\,T + 4\,i\,\alpha\,(\chi_{\lambda}\,\psi^{\lambda} + \chi_{\dot{\lambda}}\,\psi^{\dot{\lambda}}), \tag{7}$$

---

[1]) I, Pg. 400.

[2]) $\sigma^{k}{}_{\dot{\lambda}\mu}$ and $\sigma^{k\dot{\lambda}\mu}$ denote the tensor which connects the spin-manifold with the Riemannian space. It satisfies the following equations:

$$\sigma^{k\dot{\lambda}\mu}\,\sigma^{s}{}_{\dot{\lambda}\mu} = g^{ks},$$
$$\sigma^{k\dot{\lambda}\mu}{}_{|s} = \sigma^{k}{}_{\dot{\lambda}\mu|s} = 0.$$

(see 1 § 3 and 4). The Greek indices which appear twice are to be summed up from 1 to 2 (see I § 2).

$$\left(\alpha = \frac{2\pi i m c}{h\sqrt{2}}, \quad m = \text{mass of electron}, \; c = \text{speed of light}, \; h = \text{Planck's constant}\right).$$

H is composed of five parts, as follows:

$$H^{I} = \frac{1}{\varkappa} R \sqrt{-g}, \tag{8a}$$

$$H^{II} = \left(+\frac{1}{2} \Phi_{sk} \Phi^{sk}\right) \sqrt{-g}, \tag{8b}$$

$$H^{III} = \left(+ F_{sk} \Phi^{sk}\right) \sqrt{-g}, \tag{8c}$$

$$H^{IV} = \left(-2\,T\right) \sqrt{-g}, \tag{8d}$$

$$H^{V} = +4 i \alpha \left(\chi_{\lambda} \psi^{\lambda} + \chi_{\dot{\lambda}} \psi^{\dot{\lambda}}\right) \sqrt{-g}. \tag{8e}$$

It now remains to be shown that Maxwell's and Dirac's as well as the gravitational equations can be obtained by means of variation of (6).

1. *The variation of* φ_s is easily performed in H^{II} and H^{III}. It is to be observed that φ_s appears also in T. In

$$\chi_{\lambda|k} = \partial_k \chi_{\lambda} - \chi_{\rho} \Gamma^{\rho}_{\lambda k}$$

and similarly in $\chi_{\dot{\lambda}|k}$, $\psi^{\lambda}{}_{|k}$, $\psi^{\dot{\lambda}}{}_{|k}$ [1]) the quantities $\Gamma^{\rho}_{\lambda k}$ and $\Gamma^{\dot{\rho}}_{\dot{\lambda} k}$ depend on φ_k as these quantities contain φ_k in the form of an additional coefficient:

$$\Gamma^{\rho}_{\lambda k} \longrightarrow \frac{i}{2} \varphi_k \delta^{\rho}_{\lambda},$$

$$\Gamma^{\dot{\rho}}_{\dot{\lambda} k} \longrightarrow -\frac{i}{2} \varphi_k \delta^{\dot{\rho}}_{\dot{\lambda}},$$

$$\left(\delta^{\rho}_{\lambda} = \delta^{\dot{\rho}}_{\dot{\lambda}} = \begin{cases} 1 & \text{if } \lambda = \rho \text{ and } \dot{\lambda} = \dot{\rho} \\ 0 & \text{,, } \lambda \neq \rho \text{ ,, } \dot{\lambda} \neq \dot{\rho} \end{cases}\right).$$

If we bear in mind the definition of the current vector [2]):

$$J^{k} = \sigma^{k\dot{\lambda}\mu} \chi_{\dot{\lambda}} \chi_{\mu} + \sigma^{k}{}_{\dot{\lambda}\mu} \psi^{\dot{\lambda}} \psi^{\mu},$$

---

[1]) I § 4.
[2]) I § 7.

we get from

$$\frac{\delta H}{\delta \varphi_s} = 0$$

the second system of the Maxwell equations:

$$\partial_k \sqrt{-g}\,(\Phi^{sk} + F^{sk}) = \sqrt{-g}\, I^s. \tag{9}$$

2. *The variation in f_s.* f_s appears only in H^{III}. From

$$\frac{\delta H}{\delta f_s} = 0$$

we find

$$\partial_k \Phi^{sk} \sqrt{-g} = 0. \tag{10}$$

in accordance with our supposition that there is no external field current.

Equations (9) and (10) give the Maxwell equations of the electron's own field:

$$\partial_k (F^{sk} \sqrt{-g}) = I^s \sqrt{-g}.$$

3. *The independent variation of ψ^α, $\dot{\psi}^\alpha$, χ_α, $\dot{\chi}_\alpha$* leads to Dirac's equations and their conjugates. Let us take ψ^α as an example. This we know appears only in H^{IV} and H^{V}. It is easy to find the variation in ψ^α for all terms with the exception of $\overset{k}{\sigma}_{\dot\lambda\mu} \psi^\mu{}_{|k} \dot\psi^\lambda$. We write:

$$\delta \int \overset{k}{\sigma}_{\dot\lambda\mu}\, \psi^\mu_{|k}\, \dot\psi^\lambda \sqrt{-g}\; dx^1\, dx^2\, dx^3\, dx^4 =$$

$$\delta \int \overset{k}{\sigma}_{\dot\lambda\mu}\, \dot\psi^\lambda\, (\partial_k \psi^\mu + \Gamma^\mu_{\sigma k} \psi^\sigma) \sqrt{-g}\; dx^1\, dx^2\, dx^3\, dx^4$$

and it is to be observed that

$$\overset{k}{\sigma}_{\dot\lambda\mu|k} = \partial_k \overset{k}{\sigma}_{\dot\lambda\mu} + \overset{k}{\sigma}_{\dot\lambda\mu} \frac{\partial_k \sqrt{-g}}{\sqrt{-g}} - \Gamma^{\dot\rho}_{\dot\lambda k} \overset{k}{\sigma}_{\dot\lambda\mu} - \Gamma^{\rho}_{\mu k} \overset{k}{\sigma}_{\rho\dot\lambda} = 0.$$

We therefore get

$$\delta \int \overset{k}{\sigma}_{\dot\lambda\mu}\, \psi^\mu{}_{|k}\, \dot\psi^\lambda\, dx^1 \ldots dx^4 = -\int \overset{k}{\sigma}_{\dot\lambda\mu}\, \dot\psi^\lambda{}_{|k}\, \delta(\psi^\mu)\, dx^1 \ldots dx^4$$

and with regard to the other terms we obtain from the condition

$$\frac{\delta H}{\delta \psi^{\alpha}} = 0$$

Dirac's equations

$$\sigma^{k}{}_{\dot{\lambda}\mu}\, \psi^{\mu}{}_{|k} = -\,\alpha\, \chi_{\dot{\lambda}}\,, \tag{12a}$$

and similarly

$$\sigma^{k\lambda\dot{\mu}}\, \chi_{\lambda|k} = \alpha\, \psi^{\dot{\mu}}, \tag{12b}$$

as well as their conjugates:

$$\sigma^{k}{}_{\lambda\dot{\mu}}\, \psi^{\dot{\lambda}}{}_{|k} = \alpha\, \overline{\chi^{\mu}}, \tag{12c}$$

$$\sigma^{k\dot{\lambda}\mu}\, \chi_{\dot{\lambda}|k} = -\,\alpha\, \psi^{\mu}. \tag{12d}$$

§ 4. The usual metod of obtaining the gravitional equations from a variational principle consists in applying the condition

$$\frac{\delta H}{\delta g^{ab}} = 0.$$

It should, however, be noted that in our case g^{ab} are not independent functions but functions of $\sigma^{k\lambda\mu}$ which determine the gravitional field. The quantities $\sigma^{k}_{\dot{\lambda}\mu}$ constitute the connection between the spin-manifold and the Riemannian space and they are solutions of the following equations:

$$\sigma^{k}{}_{\dot{\lambda}\mu}\, \sigma^{s}{}_{\dot{\rho}\sigma}\, \gamma^{\dot{\rho}\dot{\lambda}}\, \gamma^{\sigma\mu} = g^{sk}, \tag{13}$$

($\gamma^{\dot{\rho}\dot{\sigma}} = \overline{\gamma^{\rho\sigma}}$ is the non-symmetrical [1]) metric tensor in the spin-manifold).

We shall now look upon H as a function of $\sigma^{k}_{\dot{\lambda}\mu}$ and give them a variation $\delta\, \sigma^{k}_{\dot{\lambda}\mu}$. The spinors ψ^{α}, $\psi^{\dot{\alpha}}$, χ_{α}, $\chi_{\dot{\alpha}}$ as well as $\gamma^{\lambda\mu}$, $\gamma^{\dot{\lambda}\dot{\mu}}$, $\Gamma^{\alpha}_{\rho k}$, φ_k, f_k may be constant during the variation. The tensor

$$\frac{\delta H}{\delta\, \sigma^{k}_{\dot{\lambda}\mu}}$$

---

[1]) I § 2.

is a mixed tensor, but

$$\frac{\delta H}{\delta \sigma^{k}_{\dot{}\lambda\mu}} \sigma_{s\dot{\lambda}\mu} \tag{14}$$

is a world tensor of the second order; in the general case the tensor (14) is non-symmetrical in the indices s and k. We, therefore, build the symmetrical world tensor:

$$S_{sk} = \frac{1}{2}\left(\frac{\delta H}{\delta \sigma^{k}_{\dot{}\lambda\mu}} \sigma_{s\dot{\lambda}\mu} + \frac{\delta H}{\delta \sigma^{s}_{\dot{}\lambda\mu}} \sigma_{k\dot{\lambda}\mu}\right). \tag{15}$$

S_{sk} is real when H is real, as in our case.

It will now be shown that the condition

$$\frac{\delta H}{\delta \sigma^{k}_{\dot{}\lambda\mu}} \sigma_{s\dot{\lambda}\mu} + \frac{\delta H}{\delta \sigma^{s}_{\dot{}\lambda\mu}} \sigma_{k\dot{\lambda}\mu} = 0 \tag{16}$$

gives us the gravitational equations which satisfy the laws of the conservations of energy and impulse as well as the conditions formulated in § 2.

We must now work out explicitly the equations (16). H^{I}, H^{II}, H^{III} depend on $\sigma^{k}_{\dot{}\lambda\mu}$ only through g^{sk}. We have:

$$\frac{\delta}{\delta \sigma^{k}_{\dot{}\lambda\mu}} = \frac{\delta g^{ab}}{\delta \sigma^{k}_{\dot{}\lambda\mu}} \frac{\delta}{\delta g^{ab}},$$

and therefore, if a function does n o t depend explicitly on $\sigma^{k}_{\dot{}\lambda\mu}$, we get in consequence of (13).

$$\frac{1}{2}\left(\sigma_{s\dot{\lambda}\mu} \frac{\delta}{\delta \sigma^{k}_{\dot{}\lambda\mu}} + \sigma_{k\dot{\lambda}\mu} \frac{\delta}{\delta \sigma^{s}_{\dot{}\lambda\mu}}\right) = 2 \frac{\delta}{\delta g^{ks}}. \tag{17}$$

Our tensor S_{kl} in (15) can therefore be split up into four parts:

$$2 \frac{\delta H^{I}}{\delta g^{kl}} = \frac{2}{\chi} (R_{kl} - g_{kl} R), \tag{18a}$$

$$2 \frac{\delta H^{II}}{\delta g^{kl}} = -2 E_{kl} = 2 \Phi_{ka} \Phi_{lb} g^{ab} - \frac{1}{2} \Phi^{ab} \Phi_{ab} g_{kl}, \tag{18b}$$

$$2 \frac{\delta H^{III}}{\delta g^{kl}} = -2 L_{kl} = 2 F_{ka} \Phi_{lb} g^{ab} + 2 \Phi_{ka} F_{lb} g^{ab} F_{ab} \Phi^{ab} g^{kl}, \tag{18c}$$

[1]) $$\frac{1}{2}\left[\frac{(\delta\, H^{IV}+H^{V})}{\delta\,\sigma^{k}_{\lambda\dot{\mu}}}\,\sigma_{l\lambda\dot{\mu}}+\frac{\delta\,(H^{IV}+H^{V})}{\delta\,\sigma^{l}_{\lambda\dot{\mu}}}\,\sigma_{k\lambda\dot{\mu}}\right]=-2\,T_{kl}, \quad (18d)$$

where T_{kl} denoted the energy-impulse tensor introduced in I [2]):

$$\left.\begin{aligned}2\,T_{kl}=i\,&(\psi^{\lambda}\,\sigma_{k\lambda\dot{\mu}}\,\psi^{\dot{\nu}}{}_{|s}-\dot{\psi}^{\lambda}\,\sigma_{k\dot{\lambda}\mu}\,\psi^{\mu}{}_{|s})\\ -i\,&(\chi_{\lambda}\,\sigma_{k}{}^{\lambda\dot{\mu}}\,\chi_{\dot{\mu}|l}-\chi_{\dot{\lambda}}\,\sigma_{k}{}^{\dot{\lambda}\mu}\,\chi_{\mu|l})\\ +i\,&(\psi^{\lambda}\,\sigma_{l\lambda\dot{\mu}}\,\psi^{\dot{\mu}}{}_{|k}-\dot{\psi}^{\lambda}\,\sigma_{l\dot{\lambda}\mu}\,\psi^{\mu}{}_{|k})\\ -i\,&(\chi_{\lambda}\,\sigma_{l}{}^{\lambda\dot{\mu}}\,\chi_{\dot{\mu}|k}-\chi_{\dot{\lambda}}\,\sigma_{l}{}^{\dot{\lambda}\mu}\,\chi_{\mu|k})\end{aligned}\right\}. \quad (19)$$

We, therefore, obtain the following gravitational equations:

$$\boxed{R_{kl}-\frac{1}{2}g_{kl}\,R=\chi\,(E_{kl}+L_{kl}+T_{kl}).} \quad (20)$$

Here E_{kl} is the well known energy-impulse tensor of the external electromagnetic field. T_{kl} forms the energy-impulse tensor of the matter and L_{kl} depends in a symmetrical way on the external as well as on the electron's own electromagnetic field.

We shall now consider two extreme cases.

1. The wave field of the matter does not exist. We have then:

$$T_{kl}=L_{kl}=0,$$

and we get equations (4).

2. The external electromagnetic field vanishes. We have then:

$$E_{ks}=L_{ks}=0,$$

and we obtain the equations which have already been formulated in I [3]).

It still remains to be shown that our equation satisfies the laws of the conservations of energy and impulse. It is well known that

$$\left(R^{kl}-\frac{1}{2}g^{kl}\,R\right)_{|k}-\chi\,E^{kl}{}_{|k}=0. \quad (21)$$

---

[1]) We get (18d) because $\frac{\delta(H^{IV}+H^{V})}{\delta\,g^{kl}}$, (the hamiltonian derivatives with respect to g^{kl}, which appear explicite) vanishes as a result of Dirac's equations.

[2]) I. § 7.

[3]) I. § 9.

We need therefore only demonstrate that

$$L^{kl}{}_{|l} + T^{kl}{}_{|l} = 0.$$

$T^{kl}{}_{|l}$ has already been calculated in I [1]). There we had

$$T^{kl}{}_{|l} = \Phi^{lk} \ I_l.$$

The calculaton of

$$L^{kl}{}_{|l}$$

gives

$$L^{kl}{}_{|l} = -\Phi^{lk} \ I_l$$

by the application of Maxwell's equations.

The laws of the conservation of energy and impulses are therefore satisfied

---

§ 5. Let us now investigate the following question. Does the gravitational field alter the solution of Dirac's equations in the simple case of the hydrogen atom? We know that the functions ψ^α and χ_α are not always finite.In certain cases they become infinite when $r = 0$. We shall see that the difficulty connected with the increase to infinity vanishes if we consider the gravitational field i. e. if we stipulate that Dirac's equations shall have a form, which is invariant not only for the Lorentz transformations but also for all transformations in the Riemannian as well as in the spin-space. It will, however, be seen that the gravitational field does not appreciably alter the solution of Dirac's equation except when $r = 0$ and that therefore the taking into consideration of the gravitational field does not affect the physical consequences.

§ 6. From Dirac's equations, we can pass to the equations of the second order [1]). We obtain

$$g^{kl} \ \psi^\mu{}_{|lk} + \frac{1}{4} R \psi^\mu + \frac{i}{2} \Phi_{lk} \ \sigma^{l\dot{\lambda}\mu} \ \sigma^k{}_{\dot{\lambda}\sigma} \ \psi^\sigma = -2\bar{\alpha}\alpha\psi^\mu, \qquad (23a)$$

$$g^{kl} \chi_{\dot{\mu}|lk} + \frac{1}{4} R \chi_{\dot{\mu}} + \frac{i}{2} \Phi_{lk} \ \sigma^l{}_{\lambda\dot{\mu}} \ \sigma^{k\lambda\dot{\sigma}} \ \chi_{\dot{\sigma}} = -2\bar{\alpha}\alpha \ \chi_{\dot{\mu}}. \qquad (23b)$$

We see that the curvature scalar R appears explicitly in these equations. We are now able to calculate the value of this curvature scalar on the foundation of our gravitational equations. We get from (20):

---

[1]) Equations (57a) and 57b).

$$-R = \chi T = \chi T^s_s, \tag{24}$$

because, as it follows from (18 b c).

$$E^s_s = L^s_s = 0. \tag{25}$$

The last equation is satisfied in all points of the Riemannian space with the exceptions of these points at which the external electromagnetic field shows singularities. If, therefore, we consider (5) and Dirac's equations (12), we have:

$$R = -\chi T = -2\chi i\,(\chi_{\dot\lambda}\,\psi^{\dot\lambda} + \chi_\lambda\,\psi^\lambda)\,\alpha. \tag{26}$$

By making use of (26) Dirac's equations (23) take the following form:

$$g^{kl}\,\psi^\mu{}_{|lk} - \frac{i}{2}\chi\psi^\mu\alpha\,(\chi_\lambda\,\psi^\lambda + \chi_{\dot\lambda}\,\psi^{\dot\lambda}) + \frac{i}{2}\,\Phi_{lk}\cdot\sigma^{l\dot\lambda\mu}\,\sigma^k{}_{\dot\lambda\sigma}\,\psi^\sigma = -2\alpha\tilde\alpha\,\dot\psi^\mu, \tag{27a}$$

$$g^{kl}\chi_{\dot\mu}{}_{|lk} - \frac{i}{2}\chi\,\chi_{\dot\mu}\,\alpha(\chi_\lambda\,\psi^\lambda + \chi_{\dot\lambda}\,\psi^{\dot\lambda}) + \frac{i}{2}\,\Phi_{lk}\,\sigma^l{}_{\lambda\dot\mu}\,\sigma^{k\lambda\dot\sigma}\,\chi_{\dot\sigma} = -2\alpha\tilde\alpha\,\chi_{\dot\mu}. \tag{28a}$$

The gravitational constant χ is very small. Therefore, by neglecting the expression containing χ we get, in a „perfect geodetic" system [1]) the well known form. In the general case, if we take into consideration the gravitational field, we see that Dirac's equations are not linear in ψ^α and χ_α. We can neglect the expresion containing R only when ψ^α and χ_α are finite. We therefore have to stipulate that *the functions* ψ^α *and* χ_α *shall always be finite.*

§ 7. The scalar T is to be identified (as always in the general relativity theory) with the density of matter, which we denote by ρ. We can therefore write the equation (23) again in the following form:

$$g^{kl}\,\psi^\mu{}_{|lk} - \frac{1}{4}\,\chi\rho\psi^\mu + \frac{i}{2}\,\Phi_{lk}\,\sigma^{l\dot\lambda\mu}\,\sigma^k_{\dot\lambda\sigma}\,\psi^\sigma = -2\alpha\tilde\alpha\,\psi^\mu, \tag{28a}$$

$$g^{kl}\,\chi_{\dot\mu|lk} - \frac{1}{4}\,\chi\rho\chi_{\dot\mu} + \frac{i}{2}\,\Phi_{lk}\,\sigma^l{}_{\lambda\dot\mu}\,\sigma^{k\lambda\dot\sigma}\,\chi_{\dot\sigma} = -2\alpha\tilde\alpha\,\chi_{\dot\mu}\,. \tag{28b}$$

[1]) I § 5.

If ψ^α and χ_α are always finite (as supposed above), the density of the electron is also finite. Let us now examine the case of a hydrogen atom. If we consider the equations (28) for *all* points of the space, i. e. also for the point $r = 0$, it is seen that ρ is infinite when $r = 0$. It represents then the density of the proton regarded as a mass point. We can, in the first approximation, neglect the gravitational field of the electron (when ψ^α and χ_α are finite), but if we want to find the solution of Dirac's equations also for the point $r = 0$, then we are obliged to take into consideration the gravitational field of the proton.

We write

$$\rho = \rho_e + \rho_p ,$$

where ρ_e is the density of the electron and ρ_p the density of the proton. Neglecting ρ_e, we can put, in (28), ρ_p instead of ρ. We shall see that ρ_p is a kind of δ function [2]) and therefore we shall repeat here briefly the properties of the δ functions: (the only difference between Dirac's δ functions and those introduced here is that we define the δ functions only for $r \geqslant 0$).

§ 8. We introduce the δ functions by the following definitions:

$$\delta(r) = 0 \text{ (for } r > 0), \tag{29a}$$

$$\int_0^\infty \delta(r)\, dr = \frac{1}{8\pi}, \tag{29b}$$

$$r\,\delta(r) = 0. \tag{29c}$$

We shall also use the derivatives of the δ functions. δ', δ'', $\delta^{(p)}$ denote the first, the second and the derivative of the pth order of the function δ. We obtain by differentiating (29b):

$$\delta^{(p)} = (-1)^p\, p!\, \frac{\delta(r)}{r^p}, \tag{30a}$$

$$\delta^{(p+1)} = -(p+1)\, \frac{\delta^{(p)}(r)}{r}. \tag{30b}$$

---

2) P. A. M. Dirac, The principles of quantum mechanics. Oxford 1930. Pg. 63 — 66.

From (29b) and (30a) there follows:

$$\int_0^{\infty} r^2 \delta''(r) = \frac{1}{4\pi} \cdot \tag{31}$$

We can therefore put

$$\rho_p = m_p \delta'' \tag{32}$$

$$(m_p = \text{mass of the proton});$$

ρ_p in fact vanishes for $r > 0$ and

$$\int_0^{\infty} \rho_p \, dr = m_p 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \delta'' \, dr = m_p. \tag{33}$$

ρ_p is therefore a δ'' function.

§ 9. We now write again the equation (28) in the following form:

$$g^{kl} \psi^{\mu}{}_{|lk} + \frac{i}{2} \Phi_{lk} \sigma^{l\dot{\lambda}\mu} \sigma^{k}{}_{\dot{\lambda}\sigma} \psi^{\sigma} = -(2\alpha\tilde{\alpha} - \chi m_p \delta'') \psi^{\mu}, \tag{34a}$$

$$g^{kl} \chi_{\dot{\mu}|lk} + \frac{i}{2} \Phi_{lk} \sigma^{l}{}_{\lambda\dot{\mu}} \sigma^{k\lambda\dot{\sigma}} \chi_{\dot{\sigma}} = -(2\alpha\tilde{\alpha} - \chi m_p \delta'') \chi_{\dot{\mu}} \cdot \tag{34b}$$

Because the gravitational constant χ is negative, coefficient $(2\alpha\tilde{\alpha} - \chi m_p \delta'')$ is always positive. Its value is $2\alpha\tilde{\alpha}$ for $r > 0$ and it becomes infinite for $r = 0$. We know that, if the gravitational field is *not* taken into consideration,

$$\psi^{\alpha}, \chi_{\dot{\mu}}, \infty\, e^{-\frac{\gamma}{N}\sqrt{2\alpha\tilde{\alpha}}\, r} \cdot r^{\sqrt{1-\gamma^2}-1}, \tag{35}$$

$$\left(\gamma = \frac{1}{137{,}1} = \frac{hc}{2\pi e^2}, \quad N = \text{quantum number}\right).$$

In that case ψ^{α} and $\chi_{\dot{\alpha}}$ in (35) are not always finite and they do not solve Dirac's equations when the gravitational field is present. In (35) there appears $\sqrt{2\alpha\tilde{\alpha}}$ i. e. the square root of the coefficient of ψ^{α} or $\chi_{\dot{\alpha}}$. on the right side of (34) in the case when the metrical field vanishes. When we take into consideration the gravitational field of the proton, we have therefore to substitue in (35) the coefficient $\sqrt{2\alpha\tilde{\alpha} - \chi m_p \delta''}$ for $\sqrt{2\alpha\tilde{\alpha}}$:

$$\psi^{\alpha}, \chi_{\dot{\alpha}} \infty\, e^{-\frac{\gamma}{N}\sqrt{2\alpha\tilde{\alpha} - \chi m_p \delta''}\, r} \cdot r^{\sqrt{1-\gamma^2}-1}, \tag{36a}$$

or, if we observe (30a):

$$\psi^{\alpha}, \chi_{\dot{\alpha}} \infty e^{-\frac{\gamma}{N}\sqrt{2\alpha\tilde{\alpha} - \chi m_p \delta''}\, r} = e^{-\frac{\gamma}{N}\sqrt{2(\alpha\tilde{\alpha} r^2 - \chi m_p \delta)}}. \qquad (36b)$$

For $r = 0$ (36) is identical with (35). When $r = 0$, $\psi^{\alpha} = \chi_{\dot{\alpha}} = 0$. The expression (36) provides therefore the solution of our equations, if we neglect the gravitational field of the electron and consider only the field of the proton. We therefore reach the conclusion that the functions $\psi^{\alpha}, \chi_{\dot{\alpha}}$ in (36) are always finite and become zero for $r = 0$.

Manuscript received March 9-th, 1934.

Witold Jacyna (Jacyno).

Energja objętościowa gazów realnych *(He, Ne i H_2). I.*

The volume energy of real gases. I.
(He, Ne, H_2).

§ 1. In this paper the following relations for volume energy of gases have to be applied:

$$\frac{(v_0 p_0)_{p=0}}{(v_0 p_0)_{p=1\ \text{atm}}} = 1 + \lambda \tag{1}$$

and for coefficients of expansion α

$$\frac{\alpha_{p=0}}{\alpha_{p=1\ \text{atm}}} = \frac{\alpha_{id}}{\alpha_{0^\circ C,\ 1\ \text{atm}}} = 1 + x \tag{2}$$

where the indices $p = 0$ and $p = 1$ atm. (or 760 mm Hg) denote everywhere the state of gas at absolute vacuum and at the normal pressure (i. e. $10332{,}6\ \frac{\text{kg}}{\text{m}^2}$ or also 760 mm Hg).

Hence

$$\lambda = \frac{(v_0 p_0)_{p=0} - (v_0 p_0)_{p=1\ \text{atm}}}{(v_0 p_0)_{p=1\ \text{atm}}}, \tag{3}$$

$$x = \frac{\alpha_{p=0} - \alpha_{0^\circ C,\ 1\ \text{atm}}}{\alpha_{0^\circ C,\ 1\ \text{atm}}}, \tag{4}$$

and also from the equations (1) and (2) we have

$$\rho = \frac{R}{R_g} = \frac{(v_0 p_0)_{p=0}\,\alpha_{id}}{(v_0 p_0)_{p=1\ \text{atm}}\,\alpha_{0^\circ C,\, 1\ \text{atm}}} = (1+\lambda)(1+x), \tag{5}$$

where $R = (v_0 p_0)_{p=0} \alpha_{id}$, and $R_g = (v_0 p_0)_{0^\circ C,\,1\,atm} \alpha_{0^\circ C,\,1\,atm}$ denotes the gas constant of Clapeyron System [1]) and of the real gas respectively.

The deviations of the real gases from the laws of Boyle-Mariotte $(1+\lambda)$, Gay-Lussac-Charles $(1+x)$ and from the Clapeyron system $[\rho = (1+\lambda)(1+x)]$ are given in the Table I. From this table follows that the sum $\lambda + x \cong 1 - \rho$ has a minimal absolute value for hydrogen, neon and helium; especially for helium it can be put practically

$$1 - \rho \cong 0.$$

This fact is of great importance for the computation of the absolute temperature [2]) and can be expressed analytically also by the relation:

$$R_{He} \cong (R_g)_{He}.$$

It is well known that the value of ψ_0 can be computed without any extrapolation with the help of the Joule-Thomson effect. More or less complete data of the effect are given by H. Hausen [3]) for air and by I. Roebuck [4]) and H. Osterberg for air and helium [5]). The Joule-Thomson's data for hydrogen are uncertain and for neon there exist absolutely no data at all. There exist also no systematic and complete data concerning the Joule effect [6]).

The following general form of equation of state has made possible the computation not only of the volume-energy of real gases but also. with sufficient exactitude, of the values of Kelvin temperature and of the effects of Joule and Joule-Thomson. In this paper defined equations are proposed for helium, neon and hydrogen.

§ 2. Many theoretical [7]) and experimental investigations show that the equation of state for real gases can be expressed in the following form

$$vp = R\psi + pf(t,p)$$

which was thermodynamically constructed by Max Jakob [8]) for water vapour and, previously, by Rudolph Plank [9]) for oxygen.

In the interval of pressure $0 \leqslant p \leqslant 100$ atm. and temperature $-50^\circ C \leqslant t \leqslant +500^\circ C$ for helium, $0 < t < 300^\circ C$ for neon, and $0 \leqslant t \leqslant 200^\circ C$ for hydrogen, the influence of temperature in the function $f(t,p)$ is essentially prevalent, so that this function can be considered as a function of the temperature alone. Hence Jakob's equation can be specialized in this form:

$$vp = R\psi + pf(t) = R\psi + p\left\{a_0 + a\frac{t-\tau_1}{(\psi-\tau)^n}\right\}, \tag{6}$$

which may be deduced from the experimental investigations of K. Onnes[10]), L. Holborn and I. Otto and others[11]). The values of the constants a_0, a, τ_1, τ, and n for three gases $(He$, Ne and $H_2)$ are shown in the Table II.

The function $f(t, p)$ has the physical dimension of volume (m^3) Hence

$$\Delta v = f(t, p) = v - v_{id} \tag{6'}$$

presents the positive or negative difference of the real volume v and the ideal volume v_{id} of Clapeyron system. These differences result from the internal changes in the real body (association, dissociation etc.) and are called the „volume-deviation".

From the equation (6) at $p = 0$ and $t = 0^\circ C$ we have

$$(v_0 p_0)_{p=0} = R\psi_0 \tag{7}$$

and at $p = p_0 = 1$ atm. and $t = 0^\circ C$

$$(v_0 p_0)_{p=1\,atm} = R\psi_0 + pf(0); \tag{8}$$

hence

$$\frac{R\psi_0}{(v_0 p_0)_{p=1\,atm}} = 1 - \gamma_0 f(0). \tag{9}$$

The left side parts of the equations (1) and (9) are identical on the basis of (7) and therefore from (6) follows:

$$\lambda = -\gamma_0 f(0) = -\gamma_0\left[a_0 - \frac{a\tau_1}{(\psi_0 - \tau)^n}\right], \tag{10}$$

where $\gamma_0 = \frac{1}{v_0}$ denotes the normal density.

Introducing into the equation of state (6) the gas constant R_g with help of the equation (5), we obtain

$$\left.\begin{aligned} vp &= \rho R_g \psi + pf(t), \\ \text{or} \quad vp &= (1+\lambda)(1+x) R_g \psi + pf(t), \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

where

$$R_g = (v_0 p_0)_{p=1\,atm}\ \alpha_{0^\circ C,\ 1\,atm}$$

is a real („empirical") gas constant and the values of λ and x in the Table I are computed with the data from Table II.

§ 3. The volume-energy for *He*. For helium from the Table I is

$$\rho = (1+\lambda)(1+x) \cong 1 \qquad (*)$$

Let $$p_0 = 1 \text{ atm.} \cong 10333 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \text{ and } \alpha_{0^\circ C,\ 1\,\text{atm}} = 0{,}0036582$$

hence

$$R \cong R_g = \frac{10333 \,.\, 0{,}0036582}{0{,}17845} = 211{,}82 \left(\frac{\text{m kg}}{{}^0 C} \Big/ \text{kg} \right).$$

The true value of $\alpha_{0^\circ C,\ 1\,\text{atm}}$ is not equal to the mean value $\alpha_{0^\circ - 100^\circ C,\ 760}$. The calculation of $\alpha_{0^\circ C,\ 760}$ in these papers is based on the experimental investigations of L. Holborn and I. Otto *), (p.26). At $p = 1000$ mm Hg α varies at different temperatures in the following way:

	from $-150^0\,C$ to $0^0\,C$	from $-100^0\,C$ to $0^0\,C$	from $-50^0\,C$ to $0^0\,C$
$10^7\,\alpha_m$ ${}^0C^{-1}$	36580	36578	36576

hence

$$0{,}0036576 > \alpha_{0^\circ C,\ 1000} \geqq 0{,}0036574 .$$

If we suppose that

$$\alpha_{0^\circ C,\ 1000\,\text{mm}\,Hg} = 0{,}0036575\,{}^0C^{-1},$$

and according to W. Heuse and I. Otto (see *), p. 26) and others:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_t = -\,0{,}0000028\ ({}^0C^{-1} \text{ per } 1 \text{ m } Hg),$$

we have:

$$\alpha_{0^\circ C,\ 760} = \alpha_{0^\circ C,\ 1000} + \int_1^{0{,}76} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_t dp = 0{,}0036575 + 0{,}0_6 67 \cong 0{,}0036582\ {}^0C^{-1} .$$

Therefore, in intervals $0 \leqq p \leqq 100$ atm. and $-50^0\,C \leqq t \leqq +500\,C$ we may obtain for helium with the data from Table II the following equation of state:

$$vp = 211{,}82\,\psi + p\,(0{,}002964 - 0{,}0_5 1085\,t) \qquad (12)$$

where ψ denotes the Kelvin temperature and t is the ordinary empirical temperature on the Celsius scale.

According to the condition (*) for normal ice point we get also

$$\psi_0 = \frac{(v_0 p_0)_{1\,atm} - p_0 f(0)}{R_g},$$

or, — since $R_g = (v_0 p_0)_{1\,atm}\, \alpha_{0^\circ C,\,760}$, $\frac{1}{v_0} = \gamma_0$ and $f(0) = a_0$, —

$$\psi = \frac{1 - \gamma_0 a_0}{\alpha_{0^\circ C;\,760}} = \frac{1 + \lambda}{\alpha_{0^\circ C;\,760}} = \frac{0{,}99947_1}{0{,}0036582} = 273{,}21_5{}^\circ \text{ abs}.$$

In the following calculations it is supposed that

$$\underline{\psi_0 = 273{,}22^\circ \text{ abs}.}$$

and

$$(v_0 p_0)_{0^\circ C,\,1\,atm} = \frac{10333}{0{,}17845} = \underline{57904 \text{ (m kg/kg)}}.$$

The absolute values of volume energy vp and volume-deviations Δv for different temperatures and pressures are given in the Table III.

The preceding equation (12) is the special case of the more general equation of state

$$vp = R\psi + p\left\{a_0 + t\left[a + \left(\frac{a_0}{\psi_0} - a\right) e^{b\sqrt[4]{p}\,\psi}\right]\right\}$$

or

$$vp = R\psi - ap\left\{10\psi_0 - t\left(1 - 11\, e^{b\sqrt[4]{p}\,\psi}\right)\right\}$$

where $a = -0{,}0_5 1085$ and $b = -0{,}000685$ for the region of state from -150° C to $+500^\circ$ C.

§ 4. The volume energy of neon. With the Baxter's and Starkweather's [12]) data for normal density of Ne

$$\gamma_0 = 0{,}89990 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

we get

$$(v_0 p_0)_{1\,atm} = \frac{10333}{0{,}89990} = 11482 \text{ (m kg/kg)}$$

hence

$$\alpha_0 \gamma_0 = -\lambda = 0,8999 \,.\, 0,0_3589 = 0,00053$$

and with help of the data from the Table I

$$R_{Ne} = \rho R_g = (v_0 p_0)_{p=0} \alpha_{id} = (1+\lambda)(1+x)(v_0 p_0)_{0^\circ C;760} =$$

$$= \frac{10333 \,.\, 0,99947}{0,8999 \,.\, 273,22} = 42,002 \left(\frac{\text{m kg}}{{}^0C} \Big/ \text{kg}\right).$$

Combining the equation (6) with the data from the Table II we have

$$vp = 42,002\, \psi + p\left(0,0_3589 + 0,0_3216 \frac{t}{\psi}\right). \tag{13}$$

This equation is employed for the calculation of values included in the Table IV, which gives the absolute values of the volume energy vp, and Table V in which accordingly to H. A m a g a t's method are given the relative values $\frac{(vp)_{t,p}}{(v_0 p_0)_{0^\circ C,760}}$ for the region from 0 to 100 kg/cm² and from 0° C to 300° C.

§ 5. The volume energy of hydrogen.

Supposing for H_2

$$\gamma_0 = 0,089875 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3},$$

we have

$$\alpha_0 \gamma_0 = -\lambda = 0,00718 \,.\, 0,089875 = 0,00064,$$

$$R_{H_2} = \frac{10333 \,.\, 0,99936}{0,089875 \,.\, 273,22} = 420,54 \left(\frac{\text{m kg}}{{}^0C} \Big/ \text{kg}\right)$$

and hence follows the equation of state (see Table II) in the intervals $0 \leqslant t \leqslant 200^\circ C$ and $0 \leqslant p \leqslant 100$ atm.:

$$vp = 420,54 + p\left(0,0_2783 + 0,0_3345 \frac{t-183}{\psi-183}\right). \tag{14}$$

The values of vp, $\frac{(vp)_{t,p}}{(v_0 p_0)_{0^\circ C,760}}$ and Δv calculated with the help of the equation (14) are compared with H o l b o r n and O t t o's [13]) data and included in the Table VI.

Summary.

1. In the interval of pressure $0 \leqslant p \leqslant 100$ atm. the extreme difference between the experimental data $(vp)_{exp.}$ and the data calculated from the equations of state (12), (13) and (14) $(vp)_{Calc.}$ is for *He* 0,0003 $(-50^0\,C \leqslant t \leqslant +500^0\,C)$, for *Ne* 0,0002 $(0^0 \leqslant t \leqslant 300^0\,C)$ and for *H* $0{,}0004_5$ $(0 \leqslant t \leqslant 200^0\,C)$.

2. The mean value $(vp)_{exp.} - (vp)_{Calc.}$ is 0,0001, i. e. equal to the error of the experimental data.

3. In the considered intervals of t and p the isothermal compression of *He*, *Ne* and H_2 is smaller than the compression corresponding to the Clapeyron system. This fact testifies that the prevalent influence on the deviations of the real gas from Clapeyron system is of some other nature than the van der Waals's cohesive forces.

4. At the isobaric expansion the volume deviation of helium diminishes, and therefore the Joule effect appears negative.

Leningrad, May 1934.

Received June 4-th, 1934.

W artykule niniejszym podajemy nader proste równania stanu helu, neonu i wodoru, otrzymane na podstawie doświadczeń Holborna, Holborna i Otto i innych. Równania te posiadają ścisłość średnią 0,01% energji objętościowej stanu normalnego i zezwalają na obliczenie z wystarczającą ścisłością ciepła właściwego C_v i C_p, efektów Joule'a i Joule-Thomsona, oraz funkcyj termodynamicznych.

§ 1. Oznaczymy stosunek energij objętościowych vp gazów

$$\frac{(v_0 p_0)_{p=0}}{(v_0 p_0)_{p=1\ \mathrm{atm}}} = 1 + \lambda, \tag{1}$$

oraz spółczynników rozszerzalności α

$$\frac{\alpha_{p=0}}{\alpha_{p=1\ \mathrm{atm}}} = \frac{\alpha_{id}}{\alpha_{0^0 C,\ 1\ \mathrm{atm}}} = 1 + x, \tag{2}$$

gdzie wskaźnikami $p=0$ oraz $p=1$ atm. (czyli 760 mm Hg) oznaczać będziemy próżnię zupełną oraz ciśnienie normalne (t. j. 10332,6 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^2}$ czyli 760 mm Hg).

Zatem

$$\lambda = \frac{(v_0 p_0)_{p=0} - (v_0 p_0)_{p=1\,\text{atm}}}{(v_0 p_0)_{p=1\,\text{atm}}}, \tag{3}$$

$$x = \frac{\alpha_{p=0} - \alpha_{0^\circ C,\,1\,\text{atm}}}{\alpha_{0^\circ C,\,1\,\text{atm}}} \tag{4}$$

oraz, na podstawie wzorów (1) i (2):

$$\rho = \frac{R}{R_g} = \frac{(v_0 p_0)_{p=0}\,\alpha_{id}}{(v_0 p_0)_{p=1\,\text{atm}}\,\alpha_{0^\circ C,\,1\,\text{atm}}} = (1+\lambda)\,(1+x), \tag{5}$$

gdzie $R = (v_0 p_0)_{p=0}\,\alpha_{id}$ oznacza stałą gazową systemu Clapeyrona,[1]) natomiast $R_g = (v_0 p_0)_{1\,\text{atm}}\,\alpha_{0^\circ C,\,1\,\text{atm}}$ stałą gazową zwykłą (właściwą).

Suma $\lambda + x$ oznacza ogólne odstępstwo od systemu Clapeyrona i posiada najmniejszą wartość bezwzględną dla H_2, Ne i He, a dla tego ostatniego jest nawet praktycznie znikomą. Okoliczność ta zezwala na łatwe obliczenie temperatury bezwzględnej [2]) i daje się wyrazić analitycznie w postaci wzorów:

$$\rho_{He} \cong 1, \text{ lub } R_{He} \cong (R_g)_{He}.$$

Skalę bezwzględną (Kelvina) możemy obliczyć, omijając wszelką ekstrapolację, zapomocą zjawiska Joule'a-Thomsona. Mniej lub więcej dokładne dane na podstawie ostatnich badań eksperymentalnych H. Hausena [3]), i J. Roebucka [4]) posiadamy tylko dla powietrza i helu [5]). Dla wodoru dane dotyczące efektu Joule'a-Thomsona są niepełne i wątpliwe, a dla neonu nie posiadamy ich wcale. Brak też pewnych i systematycznych danych, dotyczących efektu Joule'a [6]). Podajemy niżej równania stanu *), zapomocą których można dokonać obliczenia wspomnianych wielkości w zgodzie z doświadczeniami ostatniego roku [5]).

---

*) Ze względu na nader prosty kształt wspomnianych równań nadają się one łatwo do zastosowania praktycznego oraz są podstawą równań znacznie ściślejszych (różnica średnia z danemi doświadczalnemi mniej niż 0,003%!), a ogarniających większy obszar stanu gazów realnych. Równania ostatnie będą podane nieco później.

Tablica I.

Odstępstwa gazów realnych od praw Boyle-Mariotte'a $(1+\lambda)$, Gay-Lussaca-Charles'a $(1+x)$, Avogadra oraz systemu Clapeyrona $[\rho=(1+\lambda)(1+x)]$, $\psi_0=273{,}22^0$ abs, $\alpha_{id}=0{,}0036601$ $(^0\text{abs})^{-1}$.

Gaz	$10^7\alpha_{0^\circ C,\,760}$ (eksperym.)	$x=\dfrac{\alpha_{id}-\alpha_{0^\circ,760}}{\alpha_{0^\circ,760}}$	$\lambda=-\gamma_0 f(0)=\dfrac{(p_0v_0)_{p=0}-(p_0v_0)_{1\,atm}}{(p_0v_0)_{1\,atm}}$	$1+x=\dfrac{\alpha_{id}}{\alpha_{0^\circ,760}}$	$1+\lambda==1-\gamma_0 f(0)==\dfrac{(p_0v_0)_{p=0}}{(p_0v_0)_{1\,atm}}$	$\rho=\dfrac{R}{R_g}=(1+\lambda)(1+x)\cong\cong 1+\lambda+x$	$\rho-1\cong\cong\lambda+x$	$\left(\dfrac{\partial\alpha}{\partial p}\right)_m\cdot 10^7.\left(\dfrac{{}^0C^{-1}}{1\,m\,Hg}\right)$
He	36582	0,00053	$-0{,}00052_9$	$1{,}00051_9$	$0{,}99947_1$	0,99999	0,00000	—25,5
Ne	36595	0,00016	—0,00053	1,00016	0,99947	0,99963	—0,00037	— 7,7
H_2	36592	$0{,}00024_6$	$-0{,}00063_5$	$1{,}00024_6$	$0{,}99936_5$	0,99961	—0,00039	—11,9
O_2	36679	—0,00213	+0,00100	0,99787	1,00100	0,99887	—0,00113	—
Powietrze	36697	—0,00262	0,00061	0,99738	1,00061	0,99799	—0,00201	—
N_2	36703	—0,00279	0,00047	0,99721	1,00047	0,99768	—0,00232	—
A	36760	—0,00435	0,00100	0,99565	1,00100	0,99665	—0,00335	—
CO_2	37150	—0,01500	0,00705	0,98500	1,00705	0,99205	—0,00795	—

§ 2. Teorja[7]) oraz liczne doświadczenia stwierdzają, że równanie stanu gazów realnych daje się przedstawić zapomocą wzoru:

$$vp = R\psi + pf(t,p),$$

do którego doszedł drogą termodynamiczną Max Jakob[8]), spoczątku wyłącznie dla pary wodnej przegrzanej, a nieco wcześniej tak samo R. Plank[9]) dla tlenu. W zakresie ciśnień $0 \leqslant p \leqslant 100$ atm. i temperatur — $50^0\, C \leqslant t \leqslant +500^0\, C$ dla helu, $0 \leqslant t \leqslant 300^0\, C$ dla neonu, wreszcie $0 \leqslant t \leqslant 200^0\, C$ dla wodoru wpływ temperatury w zależności funkcjonalnej $f(t, p)$ jest tak dalece przeważający w porównaniu z ciśnieniem, że funkcja ta daje się przedstawić jako funkcja samej tylko temperatury zapomocą wzoru:

$$f(t,p) \cong f(t) = a_0 + a\frac{t - \tau_1}{(\psi - \tau)^n},$$

do którego dochodzimy na podstawie doświadczeń K. Onnesa[10]), L. Holborna i I. Otto i innych[11]), a zatem:

$$vp = R\psi + pf(t) = R\psi + p\left\{a_0 + a\frac{t - \tau_1}{(\psi - \tau)^n}\right\}, \tag{6}$$

gdzie wartości stałych a_0, a, n, τ oraz τ_1, są podane w tablicy II.

Tablica II.

Wartości stałych a_0, a, n, τ oraz τ_1 dla He, Ne i H_2
γ_0 gęstość normalna przy 0^0 C i 760 mm Hg.

Gaz	$\gamma_0\ \frac{kg}{m^3}$	$a_0\ \frac{m^3}{kg}$	$a\ \frac{m^3}{kg\ (^0C)^{1-n}}$	n	$\tau = \tau_1$
He	0,17845	$0{,}0_2 2964$	$-0{,}0_5 1085$	0	0
Ne	0,89990	$0{,}0_3 589$	$+0{,}0_3 216$	1	0
H_2	0,89875	$0{,}0_2 783$	$+0{,}0_3 345$	1	183

Wymiar fizyczny funkcji $f(t, p)$ jest objętość (m^3), a mianowicie:

$$\Delta v = f(t,p) = v - v_{id}. \tag{6}$$

Stanowi ona zatem dodatnią lub ujemną różnicę między objętością realną v a objętością idealną v_{id} systemu Clapeyrona. Różnica ta jest wynikiem zmian wewnętrznych (asocjacja, dysocjacja etc.), jakie zachodzą w ciele realnem. Obecnie nie podlega już wątpliwości, że uwzględnienie tej różnicy, czyli „dewiacji objętościowej" Δv w celu otrzymania racjonalnego równania stanu gazów realnych jest niezbędne i wystarczające [7]).

Ze wzoru (6) przy $p = 0$ i $t = 0^0\ C$ otrzymujemy:

$$(v_0 p_0)_{p=0} = R\psi_0\,, \tag{7}$$

natomiast przy $p = p_0 = 1$ atm. i tej samej temperaturze $0^0\ C$

$$(v_0 p_0)_{p=1\,\mathrm{atm}} = R\psi_0 + p_0 f(0)\,, \tag{8}$$

skąd

$$\frac{R\psi_0}{(v_0 p_0)_{p=1\,\mathrm{atm}}} = 1 - \gamma_0 f(0)\,. \tag{9}$$

Lewe części wzorów (1) i (9) są równe sobie ze względu na (7), a zatem na podstawie (6) dochodzimy do wzoru:

$$\lambda = -\gamma_0 f(0) = -\gamma_0 \left[a_0 - \frac{a\,\tau_1}{(\psi_0 - \tau)^n}\right], \tag{10}$$

gdzie $\gamma_0 = \frac{1}{v_0}$ oznacza gęstość normalną.

Jeżeli w równaniu (6) zastąpimy stałą gazową systemu Clapeyrona R przez jej wartość zapomocą wzoru (5), otrzymamy wreszcie:

$$\left.\begin{aligned} vp &= \rho R_g \psi + pf(t)\,, \\ \text{czyli} \quad vp &= (1+\lambda)(1+x) R_g \psi + pf(t) \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

gdzie stała gazowa zwykła (właściwa) jest równa

$$R_g = (v_0 p_0)_{p=1\,\mathrm{atm}}\, \alpha_{0^0 C,\, 1\,\mathrm{atm}} \left(\frac{\mathrm{m\,kg}}{{}^0C} \Big/ \mathrm{kg}\right)$$

a wielkości λ oraz x zawarte w tablicy I są obliczone na podstawie danych tablicy II.

§ 3. Energja objętościowa helu. Dla He możemy założyć na podstawie tablicy I:

$$\rho = (1+\lambda)(1+x) \cong 1\,. \tag{*}$$

natomiast przy $p_0 = 1$ atm. i tej samej temperaturze $0^0\ C$

Dla obliczeń niniejszych możemy przyjąć

$$p_0 = 10333 \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^2} \text{ i } \alpha_{0^\circ C, 1\,\mathrm{atm}} = 0{,}0036582\ ^{*)}$$

a zatem

$$R = R_g = \frac{10333 \,.\, 0{,}0036582}{0{,}17845} = 211{,}82 \left(\frac{\mathrm{m\,kg}}{{}^\circ C} \Big/ \mathrm{kg} \right).$$

Zapomocą danych, zawartych w tablicy II, dochodzimy do następującego równania stanu dla helu **) w obszarze temperatury od —50° C do + 500° C oraz ciśnienia w obszarze od 0 do 100 atm.

$$vp = 211{,}82\,\phi + p\,(0{,}002964 - 0{,}0_5 1085\,t)\,, \tag{12}$$

*) Patrz również Acta P. P. *II*, 419, 1934. Niezbędna przy naszych obliczeniach rzeczywista wartość współczynnika $\alpha_{0^\circ C, 760}$ nie jest równą wartości średniej $\alpha_{0^\circ - 100^\circ C, 760}$. Obliczyliśmy zatem rzeczywistą wartość $\alpha_{0^\circ C, 760}$ zapomocą pomiarów przeprowadzonych przez L. Holborna i L. Otto (ZS. f. Phys., *23*, 77 oraz *30*,

	od — 150° C do 0° C	od — 100° C do 0° C	od — 50° C do 0° C
$10^7 \alpha_m$ ${}^\circ C^{-1}$	36580	36578	36576

320, 1924), które podajemy w tabliczce zawierającej wartości średnie przy 1000 mm słupa rtęciowego. Na podstawie tych danych wnioskujemy, że

$$0{,}0036576 > \alpha_{0^\circ C, 1000} \geqslant 0{,}0036574\,.$$

Przyjęliśmy

$$\alpha_{0^\circ C,\ 1000} \doteq 0{,}0036575$$

oraz na podstawie badań W. Heuse i I. Otto (Ann. d. Phys. *2*, 1012, 1929) i L. Schamesa (ZS. f. Phys. *57*, 804, 1929)

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_t = -\,0{,}0000028\ ({}^\circ C^{-1} / 1000\ \mathrm{mm}\ Hg)\,;$$

zatem

$$\alpha_{0^\circ C, 760} = \alpha_{0^\circ C, 1000} + \int_1^{0{,}76} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_t dp \doteq 0{,}0036575 + 0{,}0_6 67 \cong 0{,}0036582\ ({}^\circ C^{-1})\,.$$

**) Poprzednio (A. P. P., l. c.) stałe a_0 oraz a skróciliśmy do trzeciej oraz drugiej cyfry.

gdzie ψ oznacza temperaturę bezwzględną według skali Kelvina, a t temperaturę empiryczną według skali Celsiusa *).

Dla stanu normalnego topnienia śniegu wynika ze względu na warunek (*)

$$(v_0 p_0)_{p=1\,atm} = R_g \psi_0 + p_0 f(0)$$

skąd

$$\psi_0 = \frac{(v_0 p_0)_{1\,atm} - p_0 f(0)}{R_g}.$$

Dla helu

$$f(0) = a_0,$$

a więc

$$\psi_0 = \frac{1 - \gamma_0 a_0}{\alpha_{0^\circ C,\,760}} = \frac{1+\lambda}{\alpha_{0^\circ C,\,760}} = \frac{0{,}999471}{0{,}0036582} = 273{,}21_5\ ^\circ\text{abs.}$$

Przy obliczeniach przyjęliśmy wszędzie

$$\underline{\psi_0 = 273{,}22\ ^\circ\text{abs.}}$$

oraz wartość bezwzględną energji objętościowej stanu normalnego dla helu

$$(v_0 p_0)_{0^\circ C,\,1\,atm} = \frac{10333}{0{,}17845} = \underline{67904 \text{ mkg/kg}}.$$

---

*) Wzór (12) przedstawia uproszczenie następującego równania stanu

$$vp = R\psi + p\left\{a_0 + t\left[a + \left(\frac{a_0}{\psi_0} - a\right)e^{b\sqrt[4]{p}\,\psi}\right]\right\},$$

lub

$$vp = R\psi - ap\left\{10\psi_0 - t\left(1 - 11\,e^{b\sqrt[4]{p}\,\psi}\right)\right\}$$

$$(a = -0{,}000001085,\ b = -0{,}000685),$$

w którem wzór

$$\varphi(t,p) = pt\left(\frac{a_0}{\psi} - a\right)e^{b\sqrt[4]{p}\,\psi}$$

lub

$$\varphi(t,p) = -11\,apt\,e^{b\sqrt[p]{p}\,\psi}$$

jest nietylko dogodny z punktu widzenia teoretycznego, lecz również pozwala obliczyć z większą dokładnością szerszy obszar stanu aż do -150° *C*., patrz W. Jacyna, ZS. f. Phys., *91*, 349, 1934.

Wszystkie obliczenia są wykonane w systemie technicznym (m. kg. s.).

Wartość vp oraz Δv („dewiacje objętościowe") obliczone na mocy równania (12) przy rozmaitych temperaturach i ciśnieniach podajemy w tablicy III.

Tablica III.

Wartości (bezwzględne) energji objętościowej vp mkg/kg *) oraz dewiacji objętościowej Δv m³ dla *He* ($-50^0 C < t < +500^0 C$; $0 < p < 100$ kg/cm²), według wzoru (12).

Δv m³	0,003018	0,002964	0,002855	0,002747	0,002638	0,002530	$0,002421_5$
p kg/m² \ t^0 C	—50	0	100	200	300	400	500
0	47282	57873	79055	100237	121419	142601	163783
1.10^4	47312	57903	79084	100264	121445	142626	163807
10.10^4	47584	58169	79341	100512	121683	142854	164025
20.10^4	47886	58466	79626	100786	121947	143107	164268
50.10^4	48791	59355	80483	101611	122738	143866	164994
100.10^4	50300	60837	81910	102984	122058	145131	166204

§ 4. Energja objętościowa neonu. Według Baxtera i Starkweathera[12]) gęstość normalna *Ne* wynosi

$$\gamma_0 = 0,89990 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3},$$

zatem

$$(v_0 p_0)_{1\,\text{atm}} = \frac{10333}{0,89990} = 11482 \text{ mkg/kg},$$

oraz

$$a_0 \gamma_0 = -\lambda = 0,8999 \,.\, 0,0_3589 = 0,00053 .$$

Na podstawie wzorów (1) — (5) oraz tablicy I dochodzimy do wzoru:

$$R_{Ne} = \rho R_g = (v_0 p_0)_{p=0} \alpha_{id} = (1+\lambda)(1+x)(v_0 p_0)_{0^0 C, 760}\, \alpha_{0^0 C, 760} =$$

$$= \frac{10333 \,.\, 0,99947}{0,8999 \,.\, 273,22} = 42,002 \frac{\text{mkg}}{{}^0 C} \Big/ \text{kg}.$$

*) Różnica największa pomiędzy danemi tablicy III, a wartościami zmierzonemi przez Holborna oraz Holborna i Otto (l. c.), wynosi $0,0003\,(v_0 p_0)_{0^0 C, 760}$; różnica średnia stanowi zaledwie 0,01% energji objętościowej stanu normalnego.

Zapomocą danych tablicy II otrzymujemy równanie stanu dla *Ne* w postaci

$$vp = 42{,}002\,\psi + p\left(0{,}0_3589 + 0{,}0_3216\,\frac{t}{\psi}\right). \tag{13}$$

Następnie obliczamy wartość energji objętościowej vp oraz dewiacji Δv, które podajemy w tablicy IV. Wartości vp, — jak to ogólnie przyjęto od czasów H. Amagata — podajemy jednocześnie w tablicy V, zakładając

$$(v_0 p_0)_{0°C,\,1\,\text{atm}} = 1\,.$$

Tablica IV.

Wartości (bezwzględne) energji objętościowej vp oraz dewiacji Δv dla *Ne* ($0 \leqslant t \leqslant 300° C$; $0 \leqslant p \leqslant 100$ kg/cm²) według równania (13).

Δv m³	0,000589	0,000647	0,000680	0,000702
$t^0 C$ / p kg/m²	0	100	200	300
0	11476	15676	19876_5	24077
1.10^4	11482	15682	19883_5	24084
10.10^4	11535	15741	19944	24147
20.10^4	11594	15805	20012	24217
50.10^4	11771	15999_5	20216	24428
100.10^4	12065	16323	20556	24779

§ 5. **Energja objętościowa wodoru.** Jeżeli założymy dla H_2

$$\gamma_0 = 0{,}089875\,\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\,,$$

to będziemy mieli:

$$a_0\,\gamma_0 = -\lambda = 0{,}00713\,.\,0{,}089875 = 0{,}00064\,,$$

oraz

$$R_{H_2} = \frac{10333\,.\,0{,}99936}{0{,}089875\,.\,273{,}22} = 420{,}54\,\frac{\text{mkg}}{{}^0C}\Big/\,\text{kg}\,.$$

Zatem równanie stanu na podstawie danych tablicy II przybiera kształt następujący:

$$vp = 420{,}54\,\psi + p\left(0{,}0_2783 + 0{,}0_3345\,\frac{t-183}{\psi-183}\right). \qquad (14)$$

Tablica V.

Wartości względne energji objętościowej $(vp)_{t,p}/(v_0 p_0)_{0^\circ C,\,1\,atm}$ *Ne* według L. Holborna i J. Otto[1]) (wiersz *) oraz obliczone zapomocą równania 13 (wiersz **).

p kg/m² \ t^0 C		0	100	200	300
0	ekstrap. *	0,9995	1,3653	1,7312	2,0970
	ekstrap. **	0,9995	1,3653	$1{,}7310_6$	$2{,}0969_5$
		—	—	—	—
1.10^4	eksp. *	1,0000	$1{,}3658_5$	1,7318	2,0976
	obl. **	1,0000	1,3658	1,7317	$2{,}0975_5$
$vp_{eksp.} - vp_{obl.}$		0	0_5	1	0_5
10.10^4	eksp. *	1,0046	$1{,}3709_5$	1,7371	2,1031
	obl. **	1,0046	$1{,}3709_5$	1,7370	$2{,}1030_5$
$vp_{eksp.} - vp_{obl.}$		0	0	1	0_5
20.10^4	eksp. *	$1{,}0097_5$	1,3766	1,7430	2,1092
	obl. **	$1{,}0097_5$	$1{,}3765_5$	1,7429	$2{,}1091_5$
$vp_{eksp.} - vp_{obl.}$		0	0_5	1	0_5
50.10^4	eksp. *	$1{,}0251_5$	$1{,}3935_5$	$1{,}7606_5$	$2{,}1275_5$
	obl. **	$1{,}0251_5$	$1{,}3934_5$	$1{,}7606_5$	2,1275
$vp_{eksp.} - vp_{obl.}$		0	1	0	0_5
100.10^4	eksp. *	1,0508	1,4218	1,7902	$2{,}1581_5$
	obl. **	1,0508	1,4216	1,7903	2,1581
$vp_{eksp.} - vp_{obl.}$		0	2	1	0_5

Wartości $\dfrac{(vp)_{t,p}}{(v_0 p_0)_{0^\circ C, 760}}$ oraz dewiacja objętościowa Δv, obliczone zapomocą równania (14) w zestawieniu z danemi doświadczeń Holborna i Otto[13]) są podane w tablicy VI.

Tablica VI.

Dewiacja objętościowa Δv oraz wartości względne energji objętościowej $(v\,p)_{t,p}/(v_0\,p_0)_{0^0 C,\,1\,atm}$ H_2 według L. Holborna i I. Otto (wiersz*) oraz obliczone zapomocą równania 14 (wiersz **).

Δv m³	0,00713	0,00732	0,00750	0,00768	0,00785
t^0 C / p kg/m²	0	20	50	100	200
0 ekstrap. *	0,99938	1,0726	1,1824	1,3653	1,7310
0 ekstrap. **	0,99936	1,0725$_5$	1.1823	1,3652	1,7309$_5$
	—	—	—	—	—
1.10⁴ eksp. *	1,0000	1,0732	1,1830$_5$	1.3659$_5$	1,7316$_5$
1.10⁴ obl. **	1,0000	1,0732	1,1829$_5$	1,3628$_5$	1,7316$_5$
$vp_{eksp.} - vp_{obl.}$	0	0	1	1	0
10.10⁴ eksp. *	1,0054	1,0788$_5$	1,1889$_5$	1,3720	1,7377$_5$
10.10⁴ obl. **	1,0055$_5$	1,0789	1,1888$_5$	1,3718$_5$	1,7377$_5$
$vp_{eksp.} - vp_{obl.}$	—1.$_5$	—0.$_5$	+1	+1.$_5$	0
20.10⁴ eksp. *	1,0115$_5$	1,0851	1,1955	1,3787$_5$	1,7445$_5$
20.10⁴ obl. **	1,0118	1,0853	1,1953$_5$	1,3785$_5$	1,7446
$vp_{eksp.} - vp_{obl.}$	—2.$_5$	—2	+1$_5$	+2	—0.$_5$
50.10⁴ eksp. *	1,0301	1,1041	1,2151	1,3989	1,7649
50.10⁴ obl. **	1,0304	1,1044	1,2149	1,3986	1,7650$_5$
$vp_{eksp.} - vp_{obl.}$	—3	—3	+2	+3	—1.$_5$
100.10⁴ eksp. *	1,0616$_5$	1,1361	1,2478	1,4325$_5$	1,7988
100.10⁴ obl. **	1,0613	1,1362$_5$	1,2475$_5$	1,4321	1,7992
$vp_{eksp.} - vp_{obl.}$	2.$_5$	—1.$_5$	+2.$_5$	+4.$_5$	—4

Zakończenie. Rozważanie nad danemi tablic (III), (IV), (V) oraz (VI), lub równaniami stanu (12), (13) oraz (14) nasuwa następujące uwagi.

1. Największa różnica między danemi doświadczalnemi $(vp)_{eksp.}$ a wartościami $(vp)_{obl.}$ obliczonemi zapomocą równań (12), (13) i (14) w obszarze ciśnień $0 < p < 100$ kg/cm² wynosi dla He 0,0003 $(-50 < t < +500^0\,C)$, dla Ne 0,0002 $(0 < t < 300^0\,C)$ i dla H_2 0,0004$_5$ $(0 < t < 200^0\,C)$, jeżeli założymy $(v_0\,p_0)_{0^0\,C,\,760} = 1$.

2. Wartość średnia różnicy $(vp)_{eksp.} - (vp)_{obl.}$ w podanych obszarach stanu nie przewyższa 0,0001 t. j. nie przekracza granic ścisłości danych eksperymentalnych.

3. Dewiacja objętościowa Δv przy isobarycznem rozprężeniu helu zmniejsza się. Okoliczność ta, zauważona również przez Roebucka (l. c.) świadczy o ujemnych wartościach efektu Joule'a.

4. W wymienionych zakresach dla *He, Ne* oraz H_2 izotermiczne zgęszczenie tych gazów zachodzi w znacznie mniejszym stopniu, niż to wypada dla systemu Clapeyrona, co świadczy o przeważającym wpływie czynników odmiennych od „spójności" van der Waalsa.

Leningrad, Maj 1934 r.

BIBLJOGRAFJA.

1. W. Jacyna, Acta Phys. Pol. *II*, 419, 1934.
2. l. c.
3. Helmuth Hausen, Forschungsarb. d. Ver. deutscher Ing. H. 274, 1926.
4. I. R. Roebuck, Proc. Amer. Acad. (Boston) *60*, 537, 1925; ibid. *64*. 287, 1930.
5. I. R. Roebuck i H. Osterberg, Phys. Rev. *43*, 60, 1933; ibid. *45*, 332, 1934.
6. A. G. Worthing, Phys. Rev. *33*, 217, 1911; patrz również W. Seitz, Ann. d. Phys. *64*, 665, 1921.
7. W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky i T. Parfentjew, ZS. f. Phys. *90*, 331, 1934 i in.
8. M. Jakob, ZS. d. Ver. deutscher Ing. *56*, 1981, 1912.
9. Rudolph Plank, Phys. ZS., *11*, 633, 1910.
10. Kamerlingh Onnes, — Leiden Comm. Nr. 71, 1901, — i inni korzystali ze wzorów empirycznych typu $RT + f(v, T) + \zeta(v)$ oraz teoretycznych, np. I. A. Beattie i Osc. C. Bridgeman, Journ. Amer. Chem. Soc. *49*, 1665, 1927; ib. *50*, 3133, 3151, 1928; Proc. Amer. Acad. (Boston), *63*, 229, 1928, Phys. Rev. *34*. 527, 1929; również Tzu Ching Huang, Phys. Rev. *38*, 1171, 1385, 1931; Sc. Reports Nat. Tsing Hua Univ. (A) *2*, 37, 1933.
11. L. Holborn i I. Otto, ZS. f. Phys. *33*, 1, 1925; *30*, 320, 1924; *38*, 359, 1926. Patrz również P. W. Bridgman, Proc. of the Nat. Acad. of Sc. *9*, 370, 1923· Recueil du trav. chim. d. Pays Bas, *42*, 568, 1923; wreszcie Int. Crit. Tables *3*, 3, 1928.
12. G. P. Baxter i H. W. Starkweather, Proc. Nat. Amer. Acad. (Washington) *14*, 50, 1928.
13. L. Holborn i J. Otto, l. c.; również Int. Crit. Tables *3*, 3, 1928.

Rękopis otrzymany dn. 4 czerwca 1934.

Andrzej Łastowiecki.

Über die Kristallstruktur des spanischen Graphits.

O strukturze krystalicznej grafitu hiszpańskiego.

Streszczenie.

Zbadano metodą röntgenograficzną Debye'a-Scherrera-Hulla strukturę krystaliczną niebadanego dotychczas grafitu hiszpańskiego. Odstępy prążków dyfrakcyjnych tego grafitu odpowiadają najlepiej formie kwadratowej, którą otrzymali Hassel i Mark dla grafitu ceylońskiego. fińskiego i czeskiego. Również pod względem rozkładu natężenia fotogramy dyfrakcyjne grafitów hiszpańskiego i ceylońskiego są ze sobą zgodne. Na tej podstawie dochodzi autor do wniosku, że grafit pochodzenia hiszpańskiego nie różni się pod względem budowy krystalicznej od grafitu ceylońskiego.

Instytut Fizyki Eksperymentalnej Uniw. Jana Kazimierza we Lwowie

Rękopis otrzymany dn. 8 czerwca 1934.

---

§ 1. Die erste Mitteilung über die Kristallstruktur des Graphits auf Grund röntgenographischer Analyse stammt von Ewald[1]). Aus einer Aufnahme der Beugung am natürlichen Graphitkristall nach der Laue-Methode schloss er auf einen hexagonalen Elementarkörper mit dem Axenverhältnis 1,633. Zu gleicher Zeit hat Bragg [2]) den Abstand der

---

1) P. P. Ewald, Sitzungsberichte d. Bayr. Akad. d. Wiss., Math.-Phys. Klasse 1914, 325 — 327.

2) W. H. Bragg and W. L. Bragg, X-Rays and Crystal Structure, London 1915, 174.

Spaltebenen des Graphits zu 3,42 Å ausgemessen. Im J. 1916 versuchten Debye und Scherrer[1]) und im J. 1917 auch Hull[2]) die Graphitstruktur auf Grund der Pulveraufnahmen zu ermitteln. Debye und Scherrer glaubten annehmen zu müssen, dass Graphit trigonal kristallisiert und im rhomboedrischen Elementarkörper mit der Kantenlänge 4.69 Å zwölf Kohlenstoffatome enthält. Demgegenüber behauptete Hull, dass dem experimentellen Befund am besten ein hexagonales Gitter entspricht. Dieses Gitter sollte aus drei trigonalen Prismen zusammengesetzt sein. In einer zweiten Arbeit[3]) hatten Debye und Scherrer auf Grund der erhaltenen Beugungslinien auf einen rhomboedrischen Elementarkörper mit 8 Kohlenstoffatomen geschlossen. Weitere Aufnahmen von Hull[4]) haben die von ihm früher vorgeschlagene Struktur bestätigt. Die Achsen des hexagonalen Gitters sollten nach Hull $c=6{,}80$ Å, $b=2{,}47$ Å, das Achsenverhältnis $c/a = 2{,}76$ sein; die geringste Entfernung zweier Kohlenstoffatome voneinander beträgt nach Hull 1,50 Å; die Entfernung zweier (001) - Netzebenen voneinander ist gleich 3,40 Å. Hulls Aufnahmen waren mit dem von Debye und Scherrer vorgeschlagenen Gitter nicht in Einklang zu bringen.

Später versuchten Hassel und Mark[5]) auf Grund von Drehdiagrammen, Laue-, Spektrometer- und Pulveraufnahmen am künstlichen und natürlichen Graphit verschiedener Herkunft die Frage zu klären. Ihren Resultaten gemäss besitzt der kleinstmögliche „orthohexagonale"[6]) Elementarkörper des Graphits die Abmessungen $a = 2{,}47$ Å, $b = 4{,}25$ Å und $c = 6{,}70$ Å und enthält 8 Kohlenstoffatome. Auch Ewald[7]) hat die Strukturbestimmung von Hassel und Mark auf Grund mehrerer Laue-Aufnahmen an dem natürlichen Graphitkristall bestätigt. Zu demselben Gitter führten die Beobachtungsergebnisse von Bernal[8]) und Mauguin[9]). Endgültig wurde das Graphitgitter an besonders gutem Material, welches in Kalkspat eingebettet war, von Ott[10]) festgelegt. Zur Aus-

---

[1]) P. Debye und P. Scherrer, Phys. ZS. *17*, 277, 1916.

[2]) A. W. Hull, Phys. Rev. *10*, 661, 1917.

[3]) P. Debye und P. Scherrer, Phys. ZS. *18*, 291, 1917.

[4]) A. W. Hull, Phys. Rev. *20*, 113, 1922.

[5]) O. Hassel und H. Mark, ZS. f. Phys. *25*, 317, 1924.

[6]) Wegen dieser kristallographisch nicht ganz korrekten Bezeichnungsweise vgl. den Artikel von P. Niggli, Handb. d. Experimentalphysik Bd. 7, I. Teil, S. 99.

[7]) O. Hassel und H. Mark, ZS. f. Phys. *25*, 337, 1924.

[8]) J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. (A) *106*, 749, 1924.

[9]) Ch. Mauguin, Journ. de Phys. *6*, 38, 1925 und Bull. Soc. Fr. de Minéralog. *48*, 32, 1926.

[10]) H. Ott, Ann. d. Phys. *85*, 81, 1928.

wertung der Basisgruppe benutzte Ott anstatt der Raumgruppentheorie ein von ihm selbst ausgearbeitetes Verfahren. Das Ottsche Gitter erwies sich aber identisch mit demjenigen, welches von Hassel und Mark sowie von Bernal ermittelt wurde. Diese Ergebnisse sind neulich auch von Trendelenburg[1]), der verschiedene Graphitpräparate mittels Elektronenbeugung untersucht hatte, bestätigt worden.

§ 2. Bei Gelegenheit einer röntgenographischen Strukturuntersuchung[2]), die sich auf eine graphitähnliche, in Ost-Karpathen gefundene Substanz bezog, habe ich an einem aus Spanien (Cortegana, Prov. Huelva in südwestlichem Spanien) stammenden Graphitpräparat mehrere ziemlich übersichtliche Beugungsaufnahmen erhalten. Diese Graphitsorte ist—soweit ich es in der Literatur[3]) feststellen konnte—nie zur Untersuchung der Beugung verwendet worden. Es lag daher nahe, an diesem neuen Material die bisher gewonnenen Resultate zu kontrollieren. Das ist auch der Zweck der vorliegenden Untersuchung gewesen.

Zur Aufnahme diente der Philips-Interferenz-„Metalix"-Apparat[4]). Dieser Apparat ist mit einem Nickelfenster versehen, wodurch die K-Strahlung der Kupferanode von der β-Komponente befreit wird. Der Durchmesser der Beugungskammer betrug 57,3 mm. Zur Aufnahme der pulverförmigen Präparate dienten dünnwandige Kapillaren aus Lindemann-Glas von 25 mm Länge und 0,75 mm Durchmesser. Es wurden doppelt begossene Kodak-Röntgenfilme „Ultra-speed" (165 $\times$ 28 mm) benutzt. Der Abstand Präparat-Anode betrug ca. 10 cm. Die Intensität der Strahlung war so gross, dass zur Erhaltung guter Aufnahmen eine Belichtungszeit von 10 bis 20 Minuten genügte.

§ 3. Nach 20 Minuten dauernder Belichtung des Graphitpräparats aus Spanien zeigten sich auf dem Film unter anderen 10 gut messbare Beugungsringe[5]) (Fig. 1, a). Die Abstände zwischen einzelnen Ringen habe ich mit Hilfe eines Komparators im Institut für Experimentalphysik der

---

[1]) F. Trendelenburg, Zur Struktur der Kohlenstoffe, Vorträge gehalten auf dem 9. Deutschen Physiker- und Mathematikertag in Würzburg 1933, S. 57.

[2]) Diesbezügliche Abhandlung erscheint demnächst an anderer Stelle.

[3]) Vergleiche auch den Strukturbericht der Zeitschrift für Kristallographie, Ergänzungsband, 1931, S. 47 und 751.

[4]) Der Firma C. H. F. Müller in Hamburg haben wir für die leihweise Überlassung dieses Apparats zu danken.

[5]) Einige von den beobachteten Linien wiesen eine Aufspaltung auf. Diese Erscheinung wurde am Graphit von verschiedenen Beobachtern festgestellt und ausführlich von F. Ebert („Die Anomalien der Pulveraufnahmen nach der Debye-Scherrer Methode und die experimentelle Prüfung der Strukturvorschläge für Graphit", Inaug. Diss. Greifswald, 1925) behandelt.

Warschauer Universität ausgemessen. Dort wurden auch die Intensitäten der einzelnen Linien mit dem Mollschen Mikrophotometer ausphotometriert [1]).



a



b

Fig. 1.
a) Beugungsaufnahme vom spanischen Graphit.
b) Beugungsaufnahme vom Ceylon-Graphit.

In folgender Tabelle 1 sind unsere Messergebnisse mit denen von Debye und Scherrer, Hull, Hassel und Mark sowie Ebert zusammengestellt.

Demnach befriedigen die von mir für $\vartheta/2$ gefundenen Werte die „orthohexagonale" quadratische Form:

$$sin^2 \vartheta/2 = 0{,}0325 h^2 + 0{,}0975 k^2 + 0{,}0129 l^2. \quad ^{2)}$$

Der entsprechende Elementarkörper besitzt die Abmessungen: $a = 4{,}25$ Å, $b = 2.46$ Å, $c = 6.79$ Å. Selbstverständlich stimmen diese Abmessungen mit den Beobachtungsergebnissen von Hassel und Mark, Bernal, Ebert und Ott überein.

Vergleichen wir die obige Pulveraufnahme (Fig. 1, a) mit derjenigen, die am Ceylongraphit unter denselben Bedingungen erhalten wurde (Fig.

[1]) Dem Direktor des Instituts Herrn Prof. Dr. St. Pieńkowski bin ich zum herzlichen Dank für die Überlassung des Komparators sowie des Mikrophotometers verpflichtet.

[2]) Vgl. O. Hassel und H. Mark, ZS. f. Phys. 25, 322, 1924

Tabelle I.

Indizierung	Geschätzte Intensität	$\vartheta/2$	$\sin\vartheta/2$ gef.	$\sin\vartheta/2$ (Debye u. Scherrer)	$\sin\vartheta/2$ (Hull[1])	$\sin\vartheta/2$ (Hassel u. Mark)	$\sin\vartheta/2$ (Ebert)	$\sin\vartheta/2$ ber.
002	stark	13°11′	0,228	0,228	0,229	0,228	0,228	0,228
110	sehr schwach	21° 8′	0,361	0,349	0,368	0,356	0,359	0,361
111	schw.-mittelst.	22° 9′	0,377	0,373	0,379	0,373	0,377	0,378
202	sehr schwach	25°10′	0,425	—	0,424	0,423	0,426	0,427
004	schwach	27°11′	0,457	0,451	0,456	0,451	0,456	0,456
203	schwach	29°44′	0,496	—	0,494	0,492	0,498	0,497
310	schw -mittelst.	38°33′	0,623	0,616	0,628	0,619	0,624	0,625
312	schw.-mittelst.	41°35′	0,664	0,655	0,668	0,662	0,664	0,665
206 } 024 }	mittelstark	50°43′	0,774	0,766	0,776	0,773	0,774	0,773 0,773
316	mittelstark	68°20′	0,929	0,934	0,930	0,931	0,929	0,926

1, b), so ergibt sich folgendes Bild: Die Lage der Beugungsringe ist für beide Graphitsorten identisch. Die Zusammenstellung der ausgemessenen Werte ist in der Tabelle 2 enthalten. Was die Intensitäten der

Tabelle II.

Indizierung	$\sin\vartheta/2$ (Spanien)	$\sin\vartheta/2$ (Ceylon)
002	0,228	0,228
110	0,361	0,358
111	0,377	0,376
202	0,425	0,425
004	0,457	0,457
203	0,496	0,496
310	0,623	0,622
312	0,664	0,663
206 } 024 }	0,774	0,773
316	0,929	0,928

[1]) Umgerechnet für $Cu\ K_{\alpha}$-Strahlung aus den entsprechenden Werten für $Mo\ K_{\alpha}$-Strahlung.

einzelnen Linien betrifft, so stimmen auch diese in beiden Fällen überein. Diese auf Grund der Photometeraufnahmen abgeschätzten Intensitäten sind in der Tabelle 3 mit den durch die Theorie geforderten Werten zusammengestellt.

Tabelle III.

Indizierung	Geschätzte Intensität	Berechnete Intensität [1])
002	stark	100
110	sehr schwach	6
111	schwach-mittelst.	34
202	sehr schwach	8
004	schwach	19
203	schwach	17
310	schwach-mittelst.	24
312	schwach-mittelst.	40
206, 024	mittelstark	42
316	mittelstark	41

§ 4. Auf Grund dieser Tatsachen dürfen wir annehmen, dass sowohl die Elementarzelle als auch die Anordnung der Elementarzellen im spanischen Graphit und im Graphit aus Ceylon identisch sind. Die Lage und die Entfernungen einzelner C-Atome im Kristall des Graphits auf Spanien stimmen mit der Anordnung überein, die von Hassel und Mark, Bernal, Ebert und Ott für Graphitkristalle anderer Herkunft angegeben wurde.

Es sei mir gestattet, dem Direktor des Instituts Herrn Prof. Dr. St. Loria für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbringt sowie für sein stets bezeugtes Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Institut für Experimentalphysik der Universität Lwów.

Eingegangen am 8. Juni 1934.

---

[1]) Vgl. F. Ebert, Inaug. Diss. Greifswald 1925, S. 52.

W. S. Urbański.

Über das Aussehen einiger Emulsionen.
(Herrn A. Piekara zu Antwort [1]*).*

O wyglądzie pewnych emulsyj.

(Panu A. Piekarze w odpowiedzi) [1]*).*

Streszczenie.

Oprócz przytoczonych przez p. Piekarę punktów a), b), c), należy wskazać jeszcze jeden: d) przy rozcieńczaniu pewnej zawiesiny *Hg* mimo różnej koncentracji otrzymano niezmienne procentowe powiększenie (p. 2,4) stałej dielektrycznej. Uważam tę okoliczność za najsilniejszy argument na korzyść hipotezy p. Piekary o znaczeniu warstwy granicznej, atoli nie decydujący. Tę ilościową regularność (nie a)) miałem na myśli, mówiąc o możliwości pochodzenia jej ze sposobu sporządzania. Natomiast punkt a) nie jest bynajmniej przekonywający, gdyż istnieje czynnik, który posiada większe znaczenie dla cząstek małych: jest to lepkość ośrodka. Położenia cząstek nie są bynajmniej „przypadkowe".

Podaję 2 fotografje zawiesin rtęci, sporządzonych przez rozcieranie *Hg* z lanoliną i następne rozcieńczanie olejem parafinowym, żeby otrzymać półciekły i przezroczysty ośrodek. Fotografja Nr. 3 przedstawia zawiesinę stopu Wooda przezemnie używaną.

Łatwo dostrzec, że koło dużych kulek, stykając się, tkwi jedna lub kilka drobnych; duża ilość tworzy pary; częste są łańcuszki z 3—5 kulek.

Geometryczne objaśnienie odstępstw od wzoru Clausiusa-Mosotti'ego ze swej istoty jest elementarniejsze, niż fizyczne. Dlatego, ażeby utwierdzić drugie, należy obalić pierwsze bez opierania się na również geometrycznej hipotezie „idealnego nieporządku".

---

[1]) A. Piekara, Acta Phys. Pol. *II*, 225, 1933.

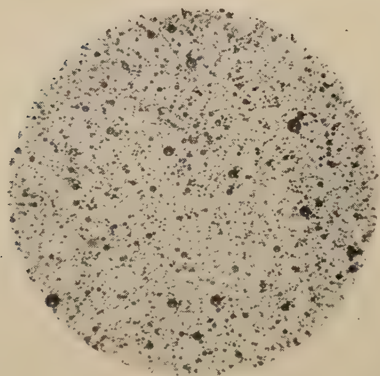


Fig. 1.

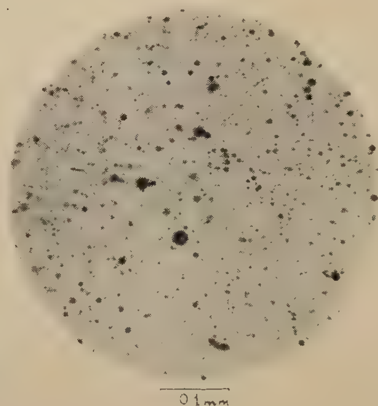


Fig. 2.

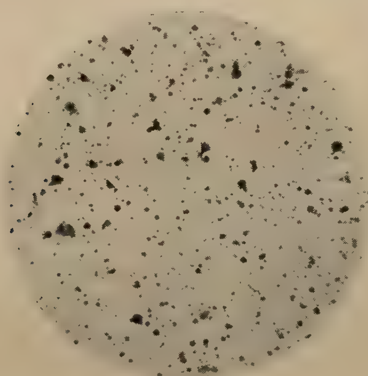


Fig. 3.

Proponuję zmierzenie st. diel. zawiesiny *Hg* w innych ośrodkach o dużej st. diel., np. w mieszaninie lanoliny z nitrobenzenem.

Rękopis otrzymany dn. 1 czerwca 1934 r

Ausser den vom Herrn Piekara angeführen Anomalien der DK von Emulsionen: a) Einfluss des Dispersionsgrades, b) das Übertreffen des nach Clausius-Mosotti berechneten Wertes bei den Metall-Vaselin-Emulsionen, c) Dipoleffekt bei Wasser-Emulsionen, mag noch auf eine Tatsache hingewiesen werden: d) bei Verdünnung der *Hg*-Emulsionen

wurde die prozentuelle Vergrösserung der DK beibehalten [1]). Diese letzte quantitative Gesetzmässigkeit halte ich für stärkstes (doch keineswegs entscheidendes) Argument zugunsten der vom Herrn Piekara vorgeschlagenen Hypothese über das Grenzschicht-Effekt. Das habe ich gemeint. als ich über die Herstellungsmethode aus einer Ausgangsemulsion geschrieben habe.

Das qualitative Effekt a) ist nicht entscheidend, denn es gibt einen Faktor, nämlich die Viskosität, für den die Grösse der Teilchen nicht ohne Bedeutung ist. Die Lage der Teilchen ist gar nicht „zufällig", und die Anwesenheit einiger Gruppen (Paare, Kettchen usw.) rührt nicht vom Zufall her.

Ich lege zwei Photographien (Nr. 1, 2) einer Quecksilber-Emulsion bei; sie wurde durch Zerreiben von *Hg* mit Lanolin und Versetzung mit Paraffinöl (und etwas Vaselin) hergestellt. (Eine grössere Menge von Vaselin macht das Medium trüb). Auf diese Weise ist ein halbflüssiges Medium entstanden, also von ähnlicher Beschaffenheit, welche auch bei leichter Erwärmung der Vaselin-Emulsion zwecks Entfernung der Luft vorhanden ist.

Photographie Nr. 3 stellt (etwas versetzte) Emulsion vom Woodschem Metall, der zu meiner Messung Nr. 1 gedient hat, dar [2]).

Bei aufmerksamer Beobachtung dieser Abbildungen bemerkt man folgendes: 1) dicht an grösseren Kügelchen stecken eine oder mehrere kleine. 2) eine grosse Menge Kügelchen bildet sich berührende Paare. 3) Kettchen aus 3 — 5 Kügelchen sind nicht selten.

Grosse Kügelchen verhalten sich mehr selbständig, als die kleinen.

Eine geometrische Erklärung ist an und für sich einfacher, als eine physikalische. Deshalb, um zweifellos die zweite Erklärung der Anomalien der DK festzustellen, muss man die erste ohne Zuhilfenahme der *geometrischen* Hypothese über „Regellosigkeit" niederlegen.

Um die Erläuterung der Frage zu fördern, möchte ich eine Messung der DK einer *Hg*-Emulsion vorschlagen, in der statt Vaselin ein anderes Medium mit grösserer DK dient, z. B. eine Mischung Nitrobenzol-Lanolin. Die geometrischen Faktoren würden immer dasselbe prozentuelle Verändrung der DK hervorrufen.

Eingegangen am 1 Juni 1934.

---

[1]) A. Piekara, Acta Phys. Pol., *I*, 135, 1932.
[2]) W. S. Urbański, ibid. *I*, 165, 1932.

Thaddäus Malarski.

Über den Einfluss der Elektrolyte auf die Elektrisierung des Wassers beim Zerstäuben.

O wpływie elektrolitów na elektryzowanie się wody przy rozpylaniu.

Streszczenie.

Doświadczenia przedstawione w tej rozprawie, nie były dotychczas publikowane, mimo że przedstawiłem je na posiedzeniu Lwowskiego Oddziału Polskiego Tow. Fizycznego, a następnie na III Zjeździe Fizyków Polskich we Lwowie we wrześniu 1926 roku. Gdy je teraz ogłaszam i to rozmyślnie w tej postaci, jak były przeznaczone do druku z końcem listopada 1925 roku, to głównie z tego powodu, że stały się one nie tylko punktem wyjścia dla szeregu doświadczeń przeprowadzonych w tutejszym zakładzie fizycznym, ale także dały impuls do rozważań teoretycznych i dyskusyj, które nasunęły różne tematy do prac.

W doświadczeniach tu opisanych chodziło najpierw o sprecyzowanie danych, dotyczących zjawiska elektryzowania się cieczy przy rozpylaniu, które od czasów Faradaya badało wielu wybitnych fizyków, a które bardziej wyczerpująco badał w ostatnich czasach C. Christiansen, oraz o zbadanie elektryzowania się, przy rozpylaniu, wody destylowanej starannie przygotowanej. W następstwie doświadczeń początkowych, w których znalazłem potwierdzenie się zasadniczych faktów podanych przez Christiansena, zająłem się zbadaniem wpływów różnych elektrolitów na elektryzowanie się płytki platynowej, na którą padała ciecz, rozpylana zapomocą szklanego rozpylacza. Doświadczenia te wykazały obok szeregu innych faktów to, że działanie elektrolitów na efekt elektryzowania się płytki platynowej, na którą pada rozpylana i zaprawiana elektrolitem woda, zależy w wysokim stopniu od rodzaju jonów, na jakie roz-

pada się molekula elektrolitu i *że efekty te występują wyraźnie tylko przy nader małych ilościach elektrolitów wprowadzonych do wody.*

Z doświadczeń tych okazało się — zgodnie z przewidywaniem Prof. H. Freundlicha — że zjawisko elektryzowania się wody przy rozpylaniu stoi w daleko ściślejszym związku z innemi zjawiskami elektrokinetycznemi, niż to dotychczas było wiadome.

W niedługi czas po wykonaniu doświadczeń przedstawionych w tej rozprawie, postanowiłem wykonać doświadczenia nad zjawiskiem pokrewnem, mianowicie nad wpływem śladów elektrolitów na wartość prądu przepływu („Strömungsstrom"). Do tego celu zestawiłem, przy wydatnej współpracy asystenta tutejszego Zakładu Fizycznego p. Antoniego Stachowicza, aparaturę i zamówiłem destylarkę kwarcową oraz naczynia kwarcowe do dalszych doświadczeń, w których pragnąłem pracować z możliwie czystą wodą. Przy pomocy tej aparatury wykonaliśmy wspólnie z p. Stachowiczem wstępne pomiary zimą 1928/29. Niestety ciężka choroba ma przerwała te prace. Gdy nie mogłem ich sam kontynuować a i p. Stachowicz nie mógł tego uczynić, oddałem mą aparaturę do dyspozycji Dr. K. Gostkowskiemu, który został pozyskany dla tutejszego Zakładu w r. 1930, z propozycją, by wykonał rozpoczęte przez nas doświadczenia.

Tak doszły do skutku prace, których streszczeniem jest publikacja p. t. „O wpływie elektrolitów na elektyzowanie się wody przepływającej przez szklaną kapilarę" (Acta Phys. Pol. *I*, 465, 1932) [1]. W ich następstwie przeprowadził Gostkowski rozważania przedstawione w rozprawach p. t. „O związku między potencjałem elektrokinetycznym a przewodnictwem równoważnikowem" (Acta Ph. Pol., *I*, 483, 1932) i „Próba wyznaczenia granicznego przewodnictwa równoważnikowego z prądu przepływu" (Acta Ph. Pol., *II*, 215, 1933), a następnie wykonał dodatkowe doświadczenia (p. tom niniejszy) nad wpływem natury ściany na prąd przepływu. W dalszym następstwie rozważań i dyskusyj powstała najnowsza praca Gostkowskiego nad prostym sposobem otrzy-

[1]) Dodać tu pragnę, że do ogłoszenia niniejszej pracy z r. 1925 przyczynił się też list, który otrzymałem w marcu b. r. od prof. H. Freundlicha, po przesłaniu mu pracy tu zacytowanej wraz z dwoma pracami D-ra Gostkowskiego z prośbą o opinję o wynikach w nich zawartych. Prof. Freudlich odpisał mi, że zawsze uważał za prawdopodobne, że elektryzowanie się cieczy przy ich rozpylaniu związane jest z potencjałem elektrokinetycznym i że oczekiwał silnego wpływu wartościowości katjonów na to zjawisko. Nie potwierdzały tego jednak dane znajdujące się w literaturze. Z doświadczeń Christiansena nie dało się czegoś takiego odczytać, podczas gdy z rezultatów zawartych w zacytowanej tu pracy wynika to zupełnie jednoznacznie.

mywania przez destylację w naczyniu szklanem, wyparafinowanem, wody, o przewodnictwie właściwem zbliżającem się do przewodnictwa wody Kohlrauscha i Heydweillera (p. tom niniejszy).

Lwów, III Zakład Fizyczny Politechniki.

Rękopis otrzymany dn. 28 czerwca 1934.

---

§ 1. Einleitung[1]).

Die Erscheinung der Elektrizitätserregung in Flüssigkeiten beim Zerstäuben beschäftigte viele berühmte Physiker, unter anderen Faraday, Wesendonck, Elster und Geitel, Lenard, J. J. Thomson, Lord Kelvin. In letzten Zeiten wurde sie besonders ausführlich von C. Christiansen untersucht[2]).

Diese Erscheinung wurde für verschiedene Flüssigkeiten und in verschiedenen Fällen untersucht. Was die Elektrisierung des Wassers oder wässeriger Lösungen der Elektrolyte anbelangt, sind die wichtigsten Angaben über diesen Gegenstand in Christiansens zitierten Arbeiten zu finden. Mich interessierte aber — im Zusammenhang mit meinen früheren Untersuchungen über den Einfluss des Filtrierens auf kolloide Lösungen oder auf reines Wasser[3]) — der Fall des Einflusses sehr kleiner Mengen verschiedener Substanzen, die sich als Verunreinigungen im destillierten Wasser immer vorfinden. Die Angaben, die wir darüber bei Christiansen finden, sind aber zu wenig erschöpfend. Ausserdem schienen

---

[1]) Die Untersuchungen, die ich hier darstelle, wurden schon im Jahre 1924 und 1925 ausgefürt und auf der Sitzung der Polnischen Physikalischen Gesellschaft (Abteilung Lwów) am 5 November 1925 und nachher auf der III. Tagung der Polnischen Physiker im September 1926 vorgestellt. Sie gelangten aber nicht zur Veröffentlichung. Der Entschluss, sie jetzt zu veröffentlichen, hat seinen Grund darin, dass sie den Ausgangspunkt meiner späteren (bisher nicht publizierten) Arbeiten, sowie der gemeinsam mit K. Gostkowski ausgeführten (Acta Physica Polonica *I*, 465, 1932) und ausserdem seiner eigenen (Ibid. *I*, 483, 1932; *II*, 215, 1932 und anderer noch nicht publizierten) Untersuchungen bilden.

Ich stelle diese Arbeit absichtlich in solcher Form vor, in welcher sie im November 1925 zur Veröffentlichung bestimmt wurde.

[2]) Ann. d. Phys. (IV), *40*, 107, 233, 1913; *51*, 530, 1916; *59*, 95, 280, 1919. In diesen Arbeiten sind auch ausführliche Angaben über die betreffende Literatur zu finden.

[3]) Kolloid Zeitschr. *23*, 118, 1918; Comptes Rendus de la Soc. Pol. de Phys., fasc. *4*, 1925.

mir auch die Angaben von Christiansen über den Einfluss der Elektrolyte auf die genannte Erscheinung zu wenig ausführlich zu sein. Vor allem aus diesem Grunde, weil in seinen Experimenten kein Einfluss der Wertigkeit der Kationen auf die Elektrisierung des Wassers beim Zerstäuben zu bemerken war [1]), und dieser Einfluss sollte doch auf Grund der Verwandtschaft dieser Erscheinung mit den übrigen elektrokinetischen Vorgängen angenommen werden. Diese Ansicht steht mit der von H. Freudlich [2]) im Einklang.

Dies waren die prinzipiellen Gründe für die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen.

§ 2. Einleitende Experimente.

Was die Grunderscheinung betrifft, fand ich in den ersten probeweise unternommenen Experimenten die Bestätigung der Angaben Christiansens und seiner Vorgänger. Das mittels eines gläsernen Zerstäubers gegen Platinblech zerstäubte Wasser [3]) elektrisierte sich positiv und zeigte in dieser Hinsicht ein sehr unstabiles Verhalten. Bei speziell vorsichtiger Bereitung und Aufbewahrung des destillierten Wassers, gelang es aber, Wasser zu bekommen, welches mit nur kleinen Abweichungen dieselbe Ablenkungen des Elektrometers in verschiedenen Experimenten ergab. Oft fand ich aber, dass destilliertes Wasser, welches immer auf ein und dieselbe Weise zubereitet wurde, von Zeit zu Zeit, ohne sichtbare Gründe, viel kleinere Ablenkungen des Elektrometers ergab, als es normal der Fall war. Es wurde weiter gefunden, dass die Grösse der Ablenkung des Elektrometers von der Art und Weise der Bereitung des destillierten Wassers abhängig war. So z. B. ergab das aus einem Destillierapparate entnommene Wasser eine viel kleinere Ablenkung des Elektrometers als Wasser aus einem anderen Destillierapparate [4]).

In Experimenten mit destilliertem Wasser — einer bestimmten Art — das mit kleinen Mengen von Säuren oder Elektrolyten versetzt wurde, fand ich, dass HCl, H_2SO_4, $Th(NO_3)_4$ und $Th(SO_4)_2$ schon in winzigen Mengen eine negative Elektrisierung, dagegen $AlCl_3$, $BaCl_2$, $Ca(OH)_2$ usw., nur eine Erniedrigung der positiven Elektrisierung, im Vergleich mit reinem Wasser, zeigten.

---

[1]) Siehe H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1923), S. 385.

[2]) Der in dieser Hinsicht (ebenda S. 381) schreibt: „die Erzeugung der Balloelektrizität erinnert in gewissen Sinne an die Strömungspotentiale" oder „dennoch ist die Verwandtschaft (dieser Erscheinung) mit den übrigen elektrokinetischen Erscheinungen unverkennbar".

[3]) Siehe § 3 dieser Arbeit.

[4]) Siehe die weiteren Abschnitte dieser Arbeit.

Es wurde weiter gefunden, dass das Filtrieren des destillierten Wassers durch Fliesspapier normal eine weitgehende Verstärkung der Elektrisierung im positiven Sinne, herbeiführte [1]). In gleichem Sinne und sehr stark wirkte auch der der zerstäubenden Luft zugemischte Zigarettenrauch. So war es aber nicht immer. Zuweilen wirkte der Zigarettenrauch erniedrigend auf die Elektrizitätserregung und dann wirkte auch das Filtrieren des Wassers durch Fliesspapier in demselben Sinne.

Diese vorläufigen Experimente bestätigten also grundsätzlich die Angaben anderer Forscher, sie lieferten aber auch etwas Neues, sowohl was die Tatsachen betrifft, als auch dadurch, dass sie einige Hinweise auf die Ursachen der Unregelmässigkeiten in der Elektrizitätsladung der zerstäubten Wasserarten brachten. In dieser Richtung wiesen sie vor allem darauf hin, dass der Ursprung dieser Unregelmässigkeiten von zwei Seiten herrühren konnte:

1) von sehr kleinen Mengen von Verunreinigungen die ins Wasser bei dessen Bereitung gelangen (Lösung im Wasser verschiedener Substanzen, die den inneren Aufbau der Teile der Destillierapparate, der Kolben zur Aufbewahrung des Wassers etc. bilden),

2) von sehr kleinen Mengen einiger Substanzen, die ins Wasser mit der zerstäubenden Luft gelangen (z. B. Staub, Rauch, Dämpfe verschiedener Säuren etc. [2]).

Es entstand also die Frage, die Wirkung sehr kleiner Mengen von Verunreinigungen des Wassers auf dessen Elektrisierung beim Zerstäuben näher zu prüfen. Da aber die Verunreinigungen, die in das destillierte Wasser bei dessen Bereitung gelangen, sowohl in qualitativer als auch quantitativer Hinsicht unbekannt sind, unternahm ich zuerst Untersuchungen über Einwirkung kleiner Mengen bestimmter bekannter Verunreinigungen. Als solche wurden die einfachsten Elektrolyte gewählt, und für diese haben wir die Resultate der Untersuchung in den folgenden Abschnitten zusammengestellt.

§ 3. Die Apparatur und die Untersuchungsmethode.

Die Apparatur, mit welcher die nachfolgenden Experimente ausgeführt wurden, ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Prinzipiell ist es die-

---

[1]) Was mit Christiansens Angaben im Einklang steht, siehe Ann. d. Phys. (IV), *40*, 111, 116, 1913.

[2]) Nach Christiansen, siehe Ann. d. Phys. (IV), *40*, 113, 1913, existiert in der Luft ein Faktor — radioaktive Substanzen wie Christiansen vermutet — welche nach Niedersetzung auf Körper, die ins Wasser gelangen, auf dessen Elektrizitätsladung beim Zerstäuben einwirken.

selbe Apparatur, welcher sich Christiansen bediente, aber mit einigen Abänderungen [1]).

Die Zerstäubung der Flüssigkeit erfolgte mittels des Zerstäubers Z aus gewöhnlichem Glas. Pressluft für die Zerstäubung lieferte die Kapselpumpe von Gaede, die als Pressgerät benutzt wurde. Die Pressluft gelangte aber nicht direkt zum Zerstäuber, sondern kam zuerst in die Ballastflasche *F* [2]), zwecks Ausgleichung der Druckschwankungen. Der Druck wurde mit einem Quecksilbermanometer *M* gemessen. Die aus der Jenaer Glasflasche *K* gesaugte Flüssigkeit, wurde in sehr kleine Tropfen zerstäubt, die auf das Platinblech *B* fielen und dieses samt dem Quadrantelektrometer *E* elektrisierten. Auf der Röhre *r*, die als Saugrohr diente, war der Platindraht *D* aufgewickelt, der mit einem Quadrantenpaar des Elektrometers und mit der Erde verbunden war. Das zweite Quadrantenpaar des Elektrometers war metallisch mit dem Platinblech *B* verbunden [3]). Zwecks Vergrösserung der Kapazität war ein Kondensator *C* (700 cm)

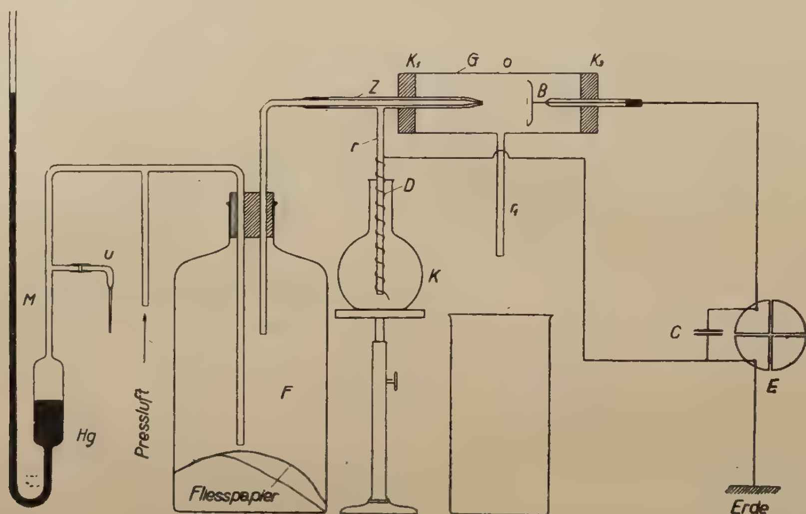


Fig. 1.

[1]) Siehe Ann. d. Phys. d. Phys., (IV), *40*, 122, 1913.

[2]) Am Boden dieser Flasche wurde ein Blatt Fliesspapier angebracht, um den Gehalt von Öl in der Pressluft zu prüfen. Es soll hier bemerkt werden, dass sich nach dreimonatlicher Arbeit kaum Spuren von Öl am Fliesspapier zeigten

[3]) Diese Verbindungen waren anders angeordnet als in der Christiansenschen Apparatur, wo der Platindraht *D* samt dem Platinblech *B* mit demselben Quadrantenpaare des Elektrometers verbunden waren.

dem Elektrometer parallel eingeschaltet. Der Zerstäuber Z samt dem Platinblech B waren in ein Glasrohr eingesetzt und durch paraffinierte Pfropfen K_1 und K_2 aus gewöhnlichem Kork gehalten. Das Rohr G besass an der oberen Seite die Öffnung O und an der unteren ein Abflussrohr r_1 für die Flüssigkeit, die sich beim Zerstäuben sammelte.

Nachdem die Pressluftpumpe in Gang gesetzt wurde, zeigte das Elektrometer eine sich stufenweise vergrössernde Ablenkung, welche nachher in Schwankungen überging. Nach Beruhigung des Elektrometers wurde dann seine Ablenkung abgelesen. Die Zerstäubung erfolgte mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 cm³ Wasser in 3 Minuten bei einem Luftdruck von 40 cm Quecksilbersäule. Die Druckgrösse konnte nach Belieben durch Änderung der Umlaufzahl der Pumpe und durch Ausflussglaskapillaren, welche man mittels eines Gummischlauches bei u ansetzte, geregelt werden. Die Elektrometernadel wurde mit Hilfe einer Trockenbatterie zum Potential von etwa 100 Volt geladen. Das Elektrometer hatte die Empfindlichkeit von 18 Skalenteilen pro 1.018 Volt (Weston-Element).

Bei der Ausführung der Messungen verfuhr man folgendermassen: Aus einem grossen (5 Liter) Jenaer Glaskolben wurden, mittels eines Glashebers mit Glashahn, 300 oder 200 cm³ destillierten Wassers in den Zerstäubungskolben *(K)* entnommen, aus welchem dann das Wasser zerstäubt wurde. Nach Feststellung des Elektrometerausschlags für reines Wasser, wurden dem Wasser kleine Mengen von Elektrolyten zugesetzt und wiederum die Elektrometerausschläge beim Zerstäuben festgestellt. Die Versetzung des Wassers erfolgte mittels $n/100$ Lösungen der Elektrolyte, die man aus einer Bürette tropfenweise in den Zerstäubungskolben K einführte, und dann diesen mit reinem Wasser aus dem grossen Kolben nachfüllte.

Was das Wasser selbst betrifft, so wurden die Experimente mit zwei Wasserarten ausgeführt, die ich in den folgenden Abschnitten als Wasser I und Wasser II bezeichnen werde. Das Wasser I wurde derart zubereitet, dass man es zuerst in einem gewöhnlichen Destillierapparate [1]) und dann in einem anderen Destillierapparate, der aus einem Jenaer Glaskolben als Verdampfer und Silberkühler bestand, destillierte und in einem grossen Jenaer Glaskolben aufbewahrte. Das Wasser II wurde aus Wasser I erhalten, indem man dieses nochmals in einem Destillierapparate aus Quarz destillierte [2]). Leider wurde auch dieses Wasser, wegen Mangel an Quarzkolben, in einem Jenaer Glaskolben aufbewahrt.

1) Kupferverdampfer mit verzinntem Kühler.

2) Dem Herrn Dr. T. Kuczyński, der mir diesen Apparat aus der Lehrkanzel für Physikalische Chemie der hiesigen Technischen Hochschule zur Verfügung stellte, spreche ich hier meinen herzlichsten Dank aus.

§ 4. Experimente über das Elektrisieren des Wassers I. falls man dieses mit kleinen Mengen verschiedener Elektrolyte versetzte.

In den Tabellen I, II, III, IV, V, VI und in den Zeichnungen der Figuren 2 und 3, haben wir die Resultate der Untersuchungen über den Einfluss der Elektrolyte: $Th(NO_3)_4$, $Th(SO_4)_2$, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $BaCl_2$ und KCl, auf das Elektrisieren des Wassers I bei dessen Zerstäubung vorgestellt, wenn die Elektrolyte dem Wasser in sehr kleinen, stufenweise wachsenden. Mengen zugesetzt werden: *n* bezeichnet den Elektrometerausschlag während der Zerstäubung der Flüssigkeit, *c* die Tropfenzahl des zugesetzten Elektrolyts, dessen Konzentration in der betreffenden Tabelle angegeben ist.

Tabelle I.

Wasser I, Elektrolyt $Th(NO_3)_4$, Potential der Elektrometernadel = + 100 Volt.

Nr.		*n*	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+ 50 [1]	45 cm Quecksilbersäule
2	300 cm³ Wasser + 1 Tropfen[2] *n*/100 $Th(NO_3)_4$	+ 20	
3	" " + 2 " " "	— 4	
4	" " + 3 " " "	— 16	
5	" " + 4 " " "	— 22	
6	" " + 6 " " "	— 28	
7	" " + 8 " " "	— 32	

Tabelle II.

Wasser I, Elektrolyt $Th(SO_4)_2$, Potential der Elektrometernadel = + 100 Volt.

Nr		*n*	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+ 40	45 cm Quecksilbersäule
2	300 cm³ Wasser + 1 Tropfen *n*/100 $Th(SO_4)_2$	+ 20	
3	" " + 2 " " "	— 11	
4	" " + 3 " " "	— 17	
5	" " + 4 " " "	— 23	
6	" " + 5 " " "	— 26	
7	" " + 7 " " "	— 28	
8	" " + 9 " "	— 27	

[1]) In dieser und den folgenden Tabellen bezeichen: + die positive, — die negative Elektrizitätsladung des Elektrometers.

[2]) Tropfen $\cong \frac{1}{20}$ cm³.

Kurven zu den Tabellen I und II.

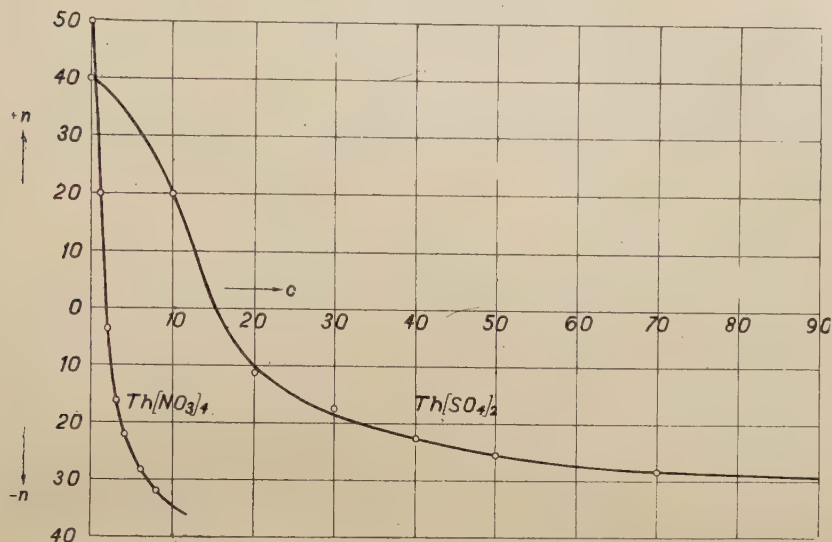


Fig. 2.

Aus diesen Resultaten ist folgendes zu ersehen:

1. Dass das Potential, zu welchen die Platte *B* unter der Einwirkung des zerstäubenden Wassers elektrisiert wird—wir wollen es in den folgenden Abschnitten einfachheitshalber *Zerstäubungspotential* nennen— in hohem Grade nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Natur des zugesetzten Elektrolyts abhängig ist.

2. Was die Einwirkung der einzelnen untersuchten Elektrolyte betrift, so sind diese in zwei Gruppen zu teilen:

Tabelle III.

Wasser I, Elektrolyt $AlCl_3$, Potential der Elektrometernadel = + 110 Volt.

Nr.		*n*	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+40	
2	300 cm³ Wasser + 1 Tropfen $n/100$ $AlCl_3$	+27	
3	„ „ + 2 „ „ „	+23	
4	„ „ + 3 „ „ „	+20	45 cm
5	„ „ + 4 „ „ „	+15	Quecksilbersäule
6	„ „ + 7 „ „ „	+10	
7	„ „ + 15 „ „ „	+ 5	
8	„ „ + 30 „ „ „	+ 2	

a) in solche, die (wie $Th(NO_3)_4$, $Th(SO_4)_2$) bei wachsenden Zusätzen sehr stark erniedrigend auf das Zerstäubungspotential einwirken und sehr schnell zur dessen Zeichenumkehrung führen und dann dessen Wert in diesem neue Sinne erhöhen;

b) in solche, die (wie $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $BaCl_2$, KCl) bei wachsenden Zusätzen nur erniedrigend (ohne Zeichenumkehrung) auf das Potential einwirken.

Tabelle IV.

Wasser I, Elektrolyt $Al_2(SO_4)_3$, Potential der Elektrometernadel = + 110 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+ 40	
2	300 cm³ Wasser + 10 Tropfen $n/100$ $Al_2(SO_4)_3$	+ 28	
3	„ „ + 20 „ „ „	+ 20	45 cm
4	„ „ + 30 „ „ „	+ 18	Quecksilbersäule
5	„ „ + 40 „ „ „	+ 16	
6	„ „ + 60 „ „ „	+ 14	

Kurven zu den Tabellen III und IV.

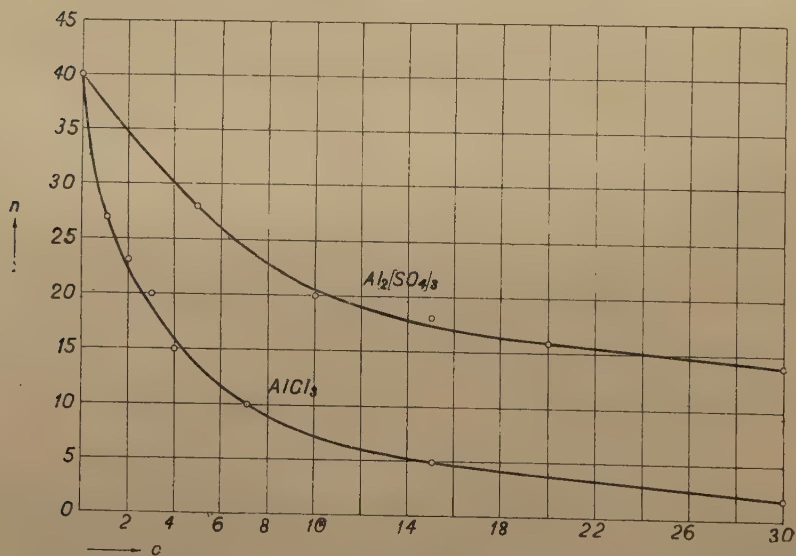


Fig. 3.

Tabelle V.

Wasser I, Elektrolyt $BaCl_2$, Potential der Elektrometernadel = + 110 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+ 55	
2	300 cm³ Wasser + 10 Tropfen $n/100$ KCl_2	+ 33	
3	" " + 20 " " "	+ 23	45 cm Quecksilbersäule
4	" " + 30 " " "	+ 19	
5	" " + 50 " " "	+ 13	
6	" " + 80 " " "	+ 11	
7	" " +120 " " "	+ 9	

Tabelle VI.

Wasser I, Elektrolyt KCl, Potential der Elektrometernadel = + 110 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+ 55	
2	300 cm³ Wasser + 10 Tropfen $n/100$ $BaCl_2$	+ 43	
3	" " + 20 " " "	+ 35	45 cm Quecksilbersäule
4	" " + 30 " " "	+ 30	
5	" " + 50 " " "	+ 25	
6	" " + 80 " " "	+ 18	

Kurven zu den Tabellen III, V und VI.

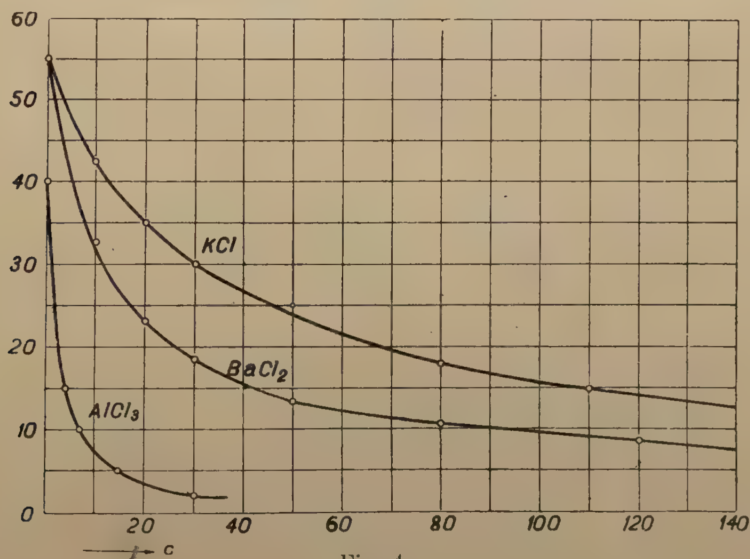


Fig. 4.

3) Was den Einfluss der Ionen betrifft, so sieht man:

a) dass die Elektrolyte $AlCl_3$, $BaCl_2$ und KCl, also die Elektrolyte mit demselben Anion und verschiedenen Kationen desto stärkere Einwirkung zeigen (siehe Fig. 4), je grösser die Wertigkeit des Kations ist;

b) dass von den Elektrolyten $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Th(NO_3)_4$ und $Th(SO_4)_3$ diejenigen, welche ein zweiwertiges Anion enthalten, schwächer erniedrigend auf das Potential einwirken (siehe Fig. 2 und 3), als diejenigen, die bei demselben Kation ein einwertiges Anion enthalten [1]).

Diese Resultate scheinen aus folgenden Gründen wichtig zu sein:

I. Dass in diesen Experimenten ein sehr deutlicher Einfluss der Wertigkeit der Kationen auf das Potential, zu welchem das Platinblech *B* (siehe Fig. 1) unter Einwirkung des darauf fallenden zerstäubten Wassers geladen wurde, auftrat, und dass sich diese Erscheinung als nicht nur von den Kationen, sondern auch von den Anionen abhängig erwies [2]).

II. Dass diese Einflüsse sehr deutlich auf die Abhängigkeit des Elektrisierens des Wassers beim Zerstäuben vom Doppelschichtpotentiale an der Grenze zwischen Flüssigkeit und Wand des Zerstäubers hinweisen.

III. Dass durch diese [3]) Experimente ein Beweis für eine weit engere Verwandschaft des Elektrisierens des Wassers beim Zerstäuben mit anderen elektrokinetichen Vorgängen geliefert wird, als man es bis jetzt annahm [4]).

§ 5. Experimente über das Elektrisieren des mit kleinen Mengen verschiedener Elektrolyte versetzten Wassers II.

In weiteren Experimenten wurde das Wasser II benützt [5]) und wässerige Lösungen der Elektrolyte mit demselben Wasser zubereitet. Die Methode der Untersuchung war dieselbe, wie vorher, mit der Abänderung, dass man die Abhängigkeit des Zerstäubungspotentials zuerst bei wachsen-

---

[1]) Diese Resultate geben eine sehr gute Bestätigung unserer vorherigen Experimente auf Grund welcher festgestellt wurde, dass beim kapillaren Anstieg in einem Filtrierpapierstreifen, das Hydrosol $Fe(OH)_3$ in demjenigen Streifen höher emporstieg, welche mit $AlCl_3$ oder $Th(NO_3)_4$ getränkt, mit Wasser gewaschen und ausgetrocknet waren, als in denjenigen welche auf dieselbe Weise mit $Al_2(SO_4)_3$ oder $Th(SO_4)_2$ zubereitet waren (siehe loc. cit. Comptes Rendus Soc. Pol. de Phys., § 2. Fig. 4 und 5).

[2]) Diese Abhängigkeit des Elektrisierens von der Wertigkeit der Ionen trat nicht so deutlich in Christiansens Experimenten hervor; siehe auch bei H. Freundlich, der *loc. cit.* S. 385 schreibt: „Die Wertigkeit verschiedenwertiger Kationen macht sich nach Christiansen nicht so deutlich bemerkbar, wie dies sonst bei elektrokinetischen Vorgängen der Fall ist".

[3]) Und noch besser durch die in den folgenden Abschnitten beschriebenen.

[4]) Siehe H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 384, 385 (1923).

[5]) Siehe § 3. dieser Arbeit.

der und dann zurückkehrend bei abnehmender Konzentration beobachtete. Es wurden also Kreisprozesse für die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration aufgenommen. In diesen Experimenten traten Einzelheiten hervor, die aus den weiteren Angaben zu ersehen sind. Hier ist aber zu bemerken, dass die Elektrizitätserregung beim Zerstäuben des Wassers nicht nur von dessen Reinheit, aber in vielen Fällen auch von der vorhergehenden Behandlung des Zerstäubungskolbens (*K* in Fig. 1), des Zerstäubers (*Z* in Fig. 1), also von verschiedenen anderen Faktoren abhängig war. So z. B. war es in Versuchen mit Wasser II, welches man nachher mit einigen Elektrolyten (z. B. $NaOH$, Na_2SO_4) versetzte, sehr schwer, die anfängliche Ablenkung des Elektrometers zu bekommen, wenn man in demselben Zerstäubungskolben wiederum reines Wasser II zur Untersuchung brachte. Die Einwirkung der zurückgebliebenen Reste der Elektrolyte war so stark, dass auch nach vielmaligem Waschen des Zerstäubungskolbens und des Zerstäubers die anfängliche Ablenkung des Elektrometers für reines Wasser nicht zu erreichen war. Wenn man aber einen neuen Kolben nahm und diesen mit Wasser II füllte, so trat die anfängliche Ablenkung wieder sofort auf. Bei den Säuren HCl und H_2SO_4 und noch einigen Elektrolyten traten diese Schwierigkeiten nicht auf.

Es soll weiter hervorgehoben werden, dass in den Experimenten mit Wasser II ein anderes Verhalten in Bezug auf das Elektrisieren beim Zerstäuben auftrat, als es mit Wasser I der Fall war. Die Differenzen traten vor allem bei kleinen Konzentrationen der zugesetzten Elektrolyte hervor. Hier müssen wir auch bemerken, dass beim Wiederholen des Experiments mit einem bestimmten Elektrolyt die Einflüsse verschiedener zufälliger Faktoren auf das Elektrisieren des zerstäubenden Wassers auftraten. Es zeigte sich auf diese Weise, dass es nur bei spezieller Vorsicht möglich war, die Erscheinung quantitativ zu reproduzieren [1]). Was aber den Verlauf anbetrifft, erhielt man, für ein bestimmtes Elektrolyt, immer eine für dieses Elektrolyt charakteristische Kurve. Weil aber mit dem Einfluss der zufälligen und unbestimmten Faktoren auf den Verlauf der Kurve zu rechnen ist, wird es gut sein, den Vorbehalt zu machen, dass für ein bestimmtes Elektrolyt und ein bestimmtes Wasser einige Verschiebungen im Verlauf der Kurven zu erwarten sind [2]).

---

[1]) Z. B. in Experimenten mit Wasser II und $Ca(OH)_2$ wurden etwas verschiedene Kurven erhalten, je nachdem man (bei Beibehaltung aller anderen Bedingungen) die Untersuchung mit Wasser II ausführte, welches man aus einem oder dem anderem Jenaer Glaskolben, in welchem das Wasser aufbewahrt wurde, entnahm.

[2]) Es soll hier hervorgehoben werden, dass die Resultate, die von einzelnen Forschern für ein und dieselbe elektrokinetische Erscheinung, z. B. für die Elektroosmose, erhalten worden sind, nur selten quantitativ gut übereinstimmen. Vielleicht ist die Einwirkung dieser Faktoren dafür verantwortlich zu machen.

In den im Folgenden dargestellten Untersuchungen verfuhr man auf diese Weise, dass man in einen 200 cm³ Glaskolben (Jena) einige Tropfen der $n/100$ Säure oder des entsprechenden Elektrolyts aus der Bürette entnahm, den Kolben mit reinem Wasser II nachfüllte, nachher die Flüssigkeit zerstäubte und dann während der Zerstäubung den Elektrometerausschlag nach dessen Beruhigung ablas.

a) Experimente mit Wasser II und den Säuren HCl und H_2SO_4.

Die Resultate der Untersuchungen mit diesen Säuren sind in den Tabellen VII und VIII und in den Zeichnungen Fig. 5 und 6 zusammen-

Tabelle VII.

Wasser II, Säure HCl, Potential der Elektrometernadel = + 103 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+148	
	Reines Wasser	+150	
2	200 cm³ Wasser + 1 Tropfen $n/100$ HCl	+140	
3	„ „ + 2 „ „ „	+ 98	
4	„ „ + 3 „ „ „	+ 50	
5	„ „ + 7 „ „ „	+ 10	
6	„ „ +10 „ „ „	— 25	
7	„ „ +15 „ „ „	— 55	
8	„ „ +20 „ „ „	— 70	
9	„ „ +30 „ „ „	— 80	51 cm
10	„ „ +50 „ „ „	— 85	Quecksilbersäule
11	„ „ +35 „ „ „	— 75	
12	„ „ +25 „ „ „	— 68	
13	„ „ +15 „ „ „	— 40	
14	„ „ + 5 „ „ „	+ 66	
15	„ „ + 3 „ „ „	+118	
16	„ „ + 1 „ „ „	+158	
17	Reines Wasser	+166	
18	„ „	+160	
19	„ „	+152	

gestellt. Wie aus dem Verlauf der voll ausgezogenen Kurven zu ersehen ist, führen die Zusätze von HCl und H_2SO_4 schon in sehr kleinen Konzentrationen zur Zeichenumkehr des Zerstäubungspotentials. Die weiteren Zusätze ergaben die Erhöhung der negativen Werte des Potentials. Es zeigte sich aber, dass H_2SO_4 zu grösseren Werten des negativen Potentials führte, als HCl. Weiter, wie aus den gestrichelt ausgezogenen Kurven zu sehen ist,

verläuft das Potential bei abnehmenden Zusätzen nahezu nach demselben Gesetz wie bei zunehmenden Zusätzen, mit dem Unterschied, dass bei abnehmenden Zusätzen die Kurven etwas höher verlaufen und bei sehr kleinen Konzentrationen sich bei der Rückkehr höhere Werte des Potentials ergeben, als es anfänglich für reines Wasser der Fall war (Siehe Tabelle VII Nr. 1 und 17 bis 19; Tabelle VIII, Nr. 1 und 19).

Tabelle VIII.

Wasser II, Säure H_2SO_4, Potential der Elektrometernadel = + 103 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+150	
	Reines Wasser	+150	
2	200 cm³ Wasser + 1 Tropfen $n/100$ 1/2 H_2SO_4	+134	
3	„ „ + 2 „ „ „	+100	
4	„ „ + 3 „ „ „	+ 24	
5	„ „ + 4 „ „ „	+ 8	
6	„ „ + 6 „ „ „	− 60	
7	„ „ + 8 „ „ „	− 80	
8	„ „ +11 „ „ „	−118	
9	„ „ +15 „ „ „	−132	
10	„ „ +25 „ „ „	−140	50 cm Quecksilbersäule
11	„ „ +20 „ „ „	−120	
12	„ „ +15 „ „ „	−122	
13	„ „ +10 „ „ „	−100	
14	„ „ + 5 „ „ „	− 12	
15	„ „ + 3 „ „ „	+ 56	
16	„ „ + 2 „ „ „	+ 97	
17	„ „ + 1 „ „ „	+134	
18	Reines Wasser	+150	
19	„ „	+162	
20	„ „	+150	

Es soll hier noch eine Bemerkung gemacht werden, die aus den drei letzten Nummern der Tabellen VII und VIII hervorgeht, dass nämlich im Falle der Verwendung dieser Säuren schon die dritte Füllung des Zerstäubungskolbens mit reinem Wasser zum anfänglichen Ablenkungswerte des Elektrometers führte, was in anderen Fällen (siehe die weiteren Tabellen) nur selten vorkam. Dieses Verhalten scheint mit den reinigenden Eigenschaften der Säuren für Glas und dergleichen im Zusammenhang zu stehen.

b) Experimente mit Wasser II und den Elektrolyten $Th(NO_3)_4$ und $Th(SO_4)_2$.

Kurve zu der Tabelle VII.

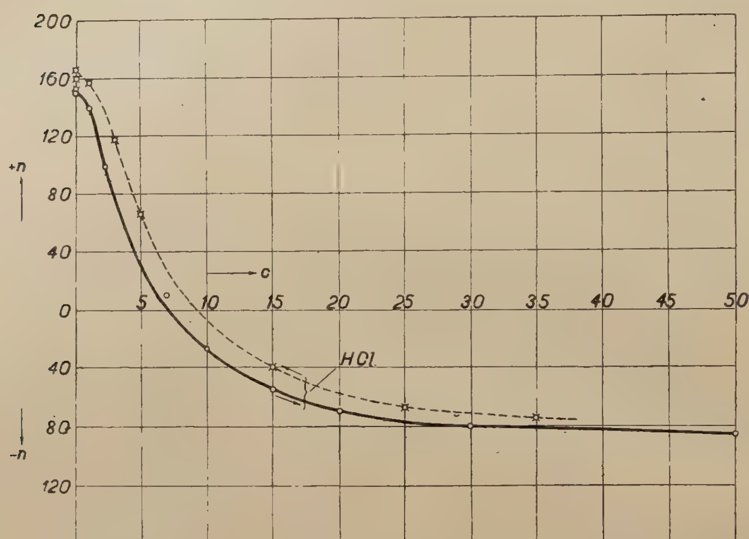


Fig. 5.

Kurve zu der Tabelle VIII.

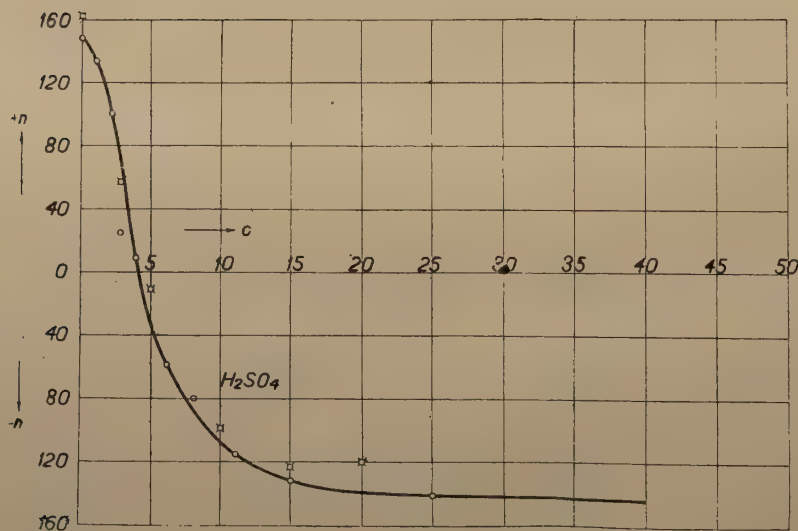


Fig. 6.

Die zweite Untersuchung wurde mit den Elektrolyten $Th(NO_3)_4$ und $Th(SO_4)_2$ vorgenommen, welche neben den Säuren am stärksten auf die elektrokinetischen Vorgänge einwirken. Aus den Resultaten, die in den Tabellen IX und X und graphisch in Fig. 7 und 8 dargestellt sind, ist folgendes zu ersehen:

Tabelle IX.

Wasser II, Elektrolyt $Th(NO_3)_4$, Potential der Elektrometernadel = + 100 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+90 [1])	
	Reines Wasser	+90	
2	200 cm³ Wasser + 1 Tropfen $n/100$ $Th(NO_3)_4$	−85	
3	„ „ + 3 „ „ „	−78	
4	„ „ + 5 „ „ „	−45	
5	„ „ +10 „ „ „	−20	
6	„ „ +20 „ „ „	− 8	
7	„ „ +30 „ „ „	− 2	
7	„ „ +40 „ „ „	− 2	48 cm
9	„ „ +30 „ „ „	− 5	Quecksilbersäule
10	„ „ +20 „ „ „	−10	
11	„ „ +10 „ „ „	−20	
12	„ „ + 5 „ „ „	−40	
13	„ „ + 3 „ „ „	−65	
14	„ „ + 1 „ „ „	−90	
15	Reines Wasser	−10	
16	„ „	+30	
17	„ „	+45	

Die Kurven, die die Abhängigkeit des Zerstäubungspotentials von der Konzentration der zugesetzten Elektrolyte $Th(NO_3)_4$ und $Th(SO_4)_2$ angeben, zeigen hier einen gänzlich verschiedenen Verlauf als bei den Säuren HCl und H_2SO_4. Anfänglich haben wir nämlich eine weit stärkere Abnahme des Zerstäubungspotentials mit der Konzentration wie vorher. Nach fast sofortigem Zeichenwechsel des Potentials, der durch sehr kleine Mengen der Elektrolyte hervorgerufen wird, erreicht das Potential bei einer Konzentration, die beinahe 5 Mikromol des Elektrolyts pro Liter betrug, seinen maximalen negativen Wert, der dann, bei weiterer Vergrösserung der Konzentration, zuerst eine schnelle, dann eine langsamere Abnahme des negativen Potentials zeigt, mit der Tendenz, bei $Th(NO_3)_4$ den Wert beinahe

[1]) In diesem und dem nachfolgenden Experiment mit $Th(SO_4)_2$ zeigte das Wasser, obwohl es auf dieselbe Weise wie gewöhnlich zubereitet war, eine weit kleinere Ablenkung des Elektrometers als in anderen Experimenten.

Null und bei $Th(SO_4)_2$ einen kleinen negativen Wert anzunehmen. Das letzte Verhalten (bei grösseren Konzentrationen) zeigt in einer Richtung die Ähnlichkeit zwischen den Einwirkungen der Säuren HCl und H_2SO_4 und

Tabelle X.

Wasser II, Elektrolyt $Th(SO_4)_2$, Potential der Elektrometernadel = + 100 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+90	
2	200 cm³ Wasser + 1 Tropfen $n/100$ $Th(SO_4)_2$	—80	
3	„ „ + 3 „ „ „	—60	
4	„ „ + 5 „ „ „	—42	
5	„ „ +10 „ „ „	—30	
6	„ „ +20 „ „ „	—20	
7	„ „ +30 „ „ „	—18	
8	„ „ +40 „ „ „	—18	
9	„ „ +30 „ „ „	—18	48 cm Quecksilbersäule
10	„ „ +20 „ „ „	—18	
11	„ „ +10 „ „ „	—25	
12	„ „ + 5 „ „ „	—40	
13	„ „ + 3 „ „ „	—55	
14	„ „ + 1 „ „ „	—90	
15	Reines Wasser	—30	
16	„ „	+10	
17	„ „	+30	

Kurve zu der Tabelle IX.

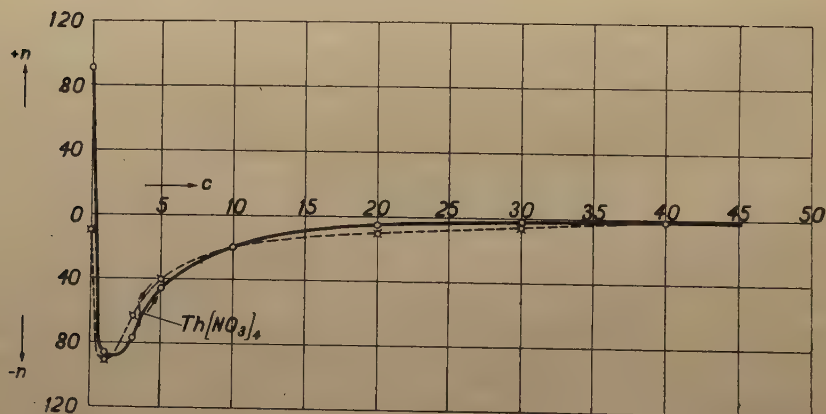


Fig. 7.

der Elektrolyte $Th(NO_3)_4$ und $Th(SO_4)_2$, nämlich bei $Th(SO_4)_2$ ergab sich ein grösserer Wert des negativen Zerstäubungspotentials als bei $Th(NO_3)_4$, so wie es auch bei H_2SO_4 im Vergleich mit der Einwirkung des HCl der Fall war.

Kurve zu der Tabelle X.

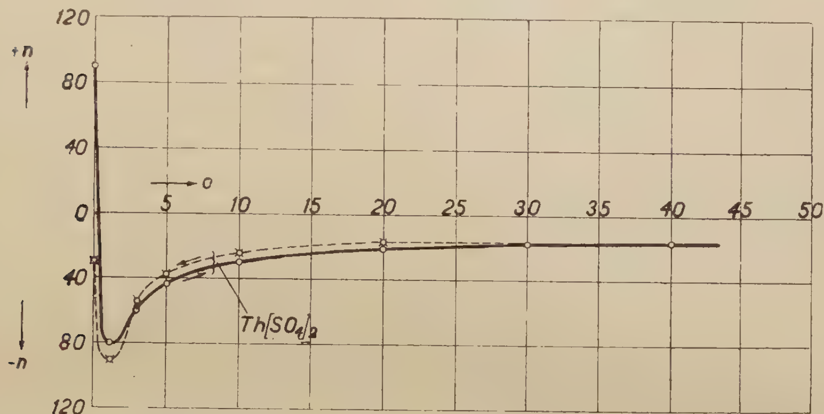


Fig. 8.

Es ist weiter zu sehen, dass die Kurven, die für abnehmende Konzentrationen erhalten worden sind, sich zuerst (d. i. für grössere Konzentrationen) mit den für die zunehmenden Konzentrationen erhaltenen Kurven decken, dann aber einen abweichenden Verlauf zeigen und dass dieser abweichende Verlauf am deutlichsten bei sehr kleinen Konzentrationen zum Vorschein kommt (siehe Tabelle IX, Nr. 15 bis 17; Tabelle X, Nr. 15 bis 17).

In diesem letzten Punkte haben wir es mit einem prinzipiell verschiedenen Verhalten zu tun, als es bei den Zusätzen der Säuren HCl und H_2SO_4 der Fall war. Dort war es nämlich bei der Rückkehr viel leichter, den anfänglichen Wert der Ablenkung zu erhalten, als hier.

Zuletzt soll hier noch hervorgehoben werden, dass die Kurven für $Th(NO_3)_4$ und $Th(SO_4)_2$ beinahe denselben Verlauf zeigen, wie die Kurve (ζ c), welche aus den Untersuchungen von Powis über den Einfluss des $ThCl_4$ auf die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Öltropfen in wässerigen Lösungen hervorgeht[1].

c) Experimente mit Wasser II und den Elektrolyten $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ und dem Al-Zitrat.

---

[1]) Siehe H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 350, Fig. 49 (1923).

Tabelle XI.

Wasser II, Elektrolyt $AlCl_3$ Potential der Elektrometernadel = + 100 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+185	
2	200 cm³ Wasser + 1 Tropfen $n/100$ $AlCl_3$	+ 80	
3	„ „ + 3 „ „ „	+ 12	
4	„ „ + 5 „ „ „	+ 14	
5	„ „ +10 „ „ „	+ 35	
6	„ „ +20 „ „ „	+ 52	
7	„ „ +30 „ „ „	+ 58	
8	„ „ +40 „ „ „	+ 58	
9	„ „ +50 „ „ „	+ 50	40 cm Quecksilbersäule
10	„ „ +40 „ „ „	+ 60	
11	„ „ +30 „ „ „	+ 60	
12	„ „ +20 „ „ „	+ 58	
13	„ „ +10 „ „ „	+ 42	
14	„ „ + 5 „ „ „	+ 24	
15	„ „ + 3 „ „ „	+ 18	
16	„ „ + 1 „ „ „	+ 40	
17	Reines Wasser	+120	
18	„ „	+135	

Tabelle XII.

Wasser II, Elektrolyt $Al_2(SO_4)_3$, Potential der Elektrometernadel = + 90 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+190	
2	200 cm³ Wasser + 1 Tropfen $n/100$ 1/2 $Al_2(SO_4)_3$	−100	
3	„ „ + 3 „ „ „	− 90	
4	„ „ + 5 „ „ „	− 60	
5	„ „ +10 „ „ „	− 30	
6	„ „ +20 „ „ „	− 10	
7	„ „ +30 „ „ „	0	
8	„ „ +40 „ „ „	0	
9	„ „ +30 „ „ „	?	40 cm Quecksilbersäule
10	„ „ +20 „ „ „	− 8	
11	„ „ +10 „ „ „	− 20	
12	„ „ + 5 „ „ „	− 50	
13	„ „ + 3 „ „ „	− 78	
14	„ „ + 1 „ „ „	−120	
15	Reines Wasser	− 80	
16	„ „	− 60	
17	„ „	− 45	
18	„ „	− 30	

Tabelle XIII.

Wasser II, Elektrolyt *Al*-Zitrat, Potential der Elektrometernadel = + 100 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+185	46 cm Quecksilbersäule
2	200 cm³ Wasser + 1 Tropfen n/100 *Al*-Zitrat	+195	
3	„ „ + 3 „ „ „	+145	
4	„ „ + 5 „ „ „	+105	
5	„ „ +10 „ „ „	+ 45	
6	„ „ +15 „ „ „	+ 19	
7	„ „ +25 „ „ „	0	
8	„ „ +35 „ „ „	— 7	
9	„ „ +45 „ „ „	— 12	
10	„ „ +35 „ „ „	— 3	
11	„ „ +25 „ „ „	+ 10	
12	„ „ +15 „ „ „	+ 40	
13	„ „ +10 „ „ „	+ 75	
14	„ „ + 5 „ „ „	+147	
15	„ „ + 3 „ „ „	+185	
16	„ „ + 1 „ „ „	+225	
17	Reines Wasser	+195	

Kurven zu den Tabellen XI, XII und XIII.

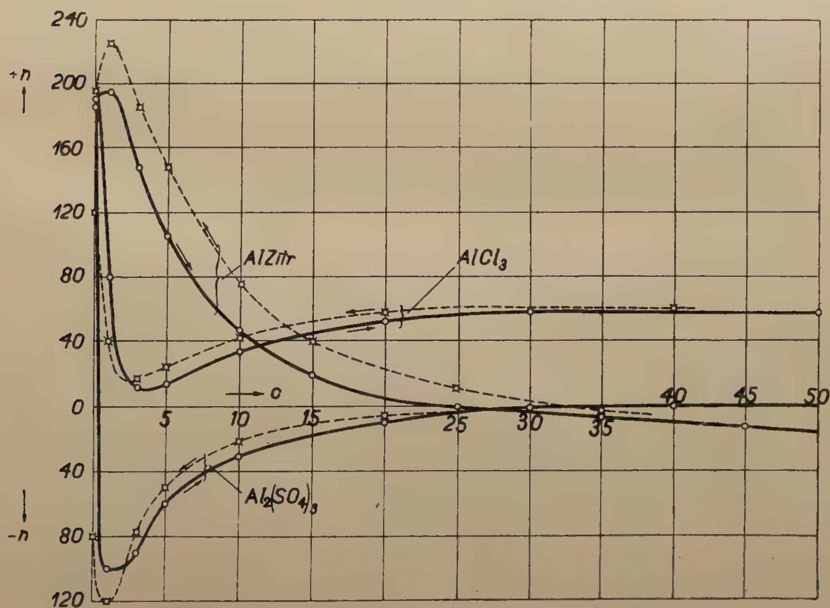


Fig. 9.

Die Einflüsse der Zusätze der Elektrolyte $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ und des *Al*-Zitrats auf das Zerstäubungspotential, haben wir in den Tabellen XI, XII, XIII und in den Zeichnungen der Fig. 9 zusammengestellt.

Wie zu ersehen ist, ergaben die Zusätze dieser drei Elektrolyte, die dasselbe Kation *Al* und ein einwertiges, zweiwertiges und dreiwertiges Anion enthalten, sehr verschiedene Resultate, nämlich:

1. Die Zusätze von $AlCl_3$ ergaben zuerst eine schnelle Erniedrigung des Zerstäubungspotentials beim Konzentrationzuwachs bis zu einem Minimum (aber ohne Zeichenumkehr des Potentials), dann seine allmähliche Zunahme, die endlich wiederum in eine allmähliche Erniedrigung überging [1]).

2. Die Zusätze von $Al_2(SO_4)_3$ führten schon bei minimaler Konzentration zur Zeichenumkehr des Zerstäubungspotentials, welches beim Konzentrationzuwachs sehr früh seinen maximalen negativen Wert erlangte und dann, bei Beibehaltung des negativen Wertes, allmählich abnahm, mit der Tendenz, den Wert Null zu erreichen. Die Kurve, die sich in diesem Falle ergab, zeigt also einen ähnlichen Verlauf, wie in den Fällen, wo man Wasser II mit $Th(NO_3)_4$ versetzte [2]).

3. Beim Versetzen des Wassers II mit *Al*-Zitrat wurde eine andere Kurve als bei $AlCl_3$ und $Al_2(SO_4)_3$ erhalten. Hier riefen die Konzentrationszuwächse zuerst eine Erhöhung, dann eine ziemlich schnelle Erniedrigung des Zerstäubungspotentials hervor, die weiter zur Zeichenumkehr und zum allmählichen Zuwachs in dieser neuen Richtung führte. Die Einzelheiten dieses Verhaltens sind am besten auf der entsprechenden Kurve zu sehen.

Hier soll nur bemerkt werden, dass auch die Zusätze des Kaliumzitrats zu einer Kurve von derselben Gestalt wie für das Aluminiumzitrat führten.

4. Wichtig ist der Befund, dass die (gestrichelt ausgezogenen) Kurven, die bei Verminderung der Konzentration erhalten worden sind, diesel-

---

[1]) Weil die Zusätze von $AlCl_3$ zu den negativen kolloiden Lösungen schon in kleinen Mengen zur Zeichenumkehr der elektrischen Ladung des kolloiden Teilchens führen und auch in anderen elektrokinetischen Erscheinungen $AlCl_3$ dieselbe Einwirkung zeigt, so wiederholte ich dreimal dieses Experiment, um festzustellen, ob es auch hier nicht so wäre. Aber in keinem Fall wurde die Zeichenumkehr des Zerstäubungspotentials erhalten.

[2]) Es soll hier der niedrigere Wert des maximalen negativen Wertes des Zerstäubungspotentials, im Vergleich mit den Fällen wo man Wasser mit $Th(NO_3)_4$ oder $Th(SO_4)_2$ versetzte, nicht wundern, weil, wie aus der anfänglichen Ablenkung zu sehen ist (siehe Nr. 1 in den Tabellen IX und X und in anderen), die Eigenschaften des Wassers, durch Spuren von unbekanntenn Faktoren geändert worden sind, was, wie schon in den einleitenden Worten zum § 5 hervorgehoben wurde, bei Beibehaltung der Gestalt der Kurve zu Verschiebungen in ihrem Verlauf führt.

be Gestalt wie die (voll ausgezogenen) Kurven für wachsende Konzentrationen aufweisen, sich aber nicht mit den ersteren decken. Es soll auch darauf hingewiesen werden, dass beim Durchgang durch Minima (Kurven für $Al_2(SO_4)_3$ oder Maxima (Kurven für *Al*-Zitrat). grössere Werte des Potentials bei Verminderung der Konzentration, als bei deren Vergrösserung erhalten worden sind.

5. Endlich soll noch hervorgehoben werden, dass in den Fällen, wo man mit $AlCl_3$ oder $Al_2(SO_4)_3$ arbeitete, bei Verminderung der Konzentration und im Bereiche der Konzentrationen, die zwei oder einem Tropfen des zugesetzten Elektrolyts entsprechen und beim Füllen des Zerstäubungskolbens mit frischen Portionen reinen Wassers, sich ein ähnliches Verhalten, wie bei Versetzungen mit $Th(NO_3)_4$ und $Th(SO_4)_2$ ergab, d. h. dass bei der Rückkehr zur Konzentration Null nicht die anfängliche Ablenkung des Elektrometers, sondern eine weit niedrigere erhalten wurde. Um sich in solchen Fällen diesem anfänglichen Werte der Ablenkung nähern zu können, war es nötig, den Zerstäubungskolben viele Male mit frischem Wasser zu füllen. Dieses Verhalten [1]) kann nicht anders erklärt werden, als durch die Einwirkung der Elektrolyte, die vorher durch die Wände des Zerstäubungskolbens und des Zerstäubungsapparats adsorbiert worden sind und dann ins reine Wasser stufenweise hineindiffundieren.

Beim Versetzen des Wassers mit *Al*-Zitrat [2]) wurde ein gänzlich verschiedenes Verhalten gefunden, das dem Verhalten bei Zusätzen von HCl und H_2SO_4 (siehe Tabellen VII und VIII) ähnlich war. In diesen Fällen wurde nämlich, bei Verminderung der Konzentration, die Vergrösserung des Potentials zu einem Maximum und dann bei Füllungen des Zerstäubungskolbens mit frischen Portionen reinen Wassers mit aller Leichtigkeit der anfängliche Wert der Ablenkung des Elektrometers für reines Wasser erhalten (siehe Tabelle XIII, Nr. 1 und 15 bis 17). Dieses Verhalten — verglichen mit dem vorhergehenden für $AlCl_3$ und $Al_2(SO_4)_3$ — kann auf diese Weise erklärt werden, dass hier die durch die Wände adsorbierten Substanzen weit leichter ins reine Wasser abgegeben werden, als die vorherigen.

Aus dem Gesagten geht also hervor, dass, was die Rückkehr zu den anfänglichen Werten des Zerstäubungspotentials, bei den oben beschriebenen Kreisprozessen anbelangt, die Elektrolyte in zwei Gruppen zu teilen sind:

a) in solche, wie z. B. HCl, H_2SO_4, *Al*-Zitrat, bei welchen man ohne

---

1) Welches auch bei anderen Elektrolyten hervortrat (siehe die weiteren Tabellen).

2) Und auch mit *K*-Zitrat.

grössere Schwierigkeiten den anfänglichen Wert des Zerstäubungspotentials bekommt, und

b) in solche, wie z. B. $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, bei welchen die Erlangung des anfänglichen Wertes des Zerstäubungspotentials nur mit Schwierigkeit (erst nach vielmaligem Waschen des Zerstäubungskolbens und des Zerstäubers) gelingt.

Es soll hier noch bemerkt werden, dass wir in diesen Eigenschaften Anhaltspunkte für die Erklärung der Abweichungen im Verlauf der für zu- und abnehmende Konzentrationen erhaltenen Kurven haben. Für bessere Erklärung dieser Abweichungen wäre es aber wünschenswert, genauere als die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen auszuführen.

d) Experimente mit den Elektrolyten $BaCl_2$, KCl und $NaOH$.

In der nächsten Serie der Experimente wurde Wasser II mit den Elektrolyten $BaCl_2$, KCl und KOH versetzt. Auch hier wurden ganz individuelle Kurven für jedes einzelne Elektrolyt erhalten. Die Resultate dieser Experimente sind in den Tabellen XIV, XV und XVI und in den Zeichnungen der Figuren 10 und 11 zusammengestellt. Aus diesen ist folgendes zu sehen:

1. Die Zusätze des $BaCl_2$ zu reinem Wasser führten bei dessen Zerstäubung zuerst zur Vergrösserung des Zerstäubungspotentials bis zu einem Maximum und dann seine allmähliche Verminderung mit wachsender Konzentration herbei.

2. Beim Versetzen des Wassers mit KCl zeigte dagegen das Zerstäubungspotential zuerst eine Erniedrigung, dann in einem kleinen Bereiche der Konzentrationen konstante Werte und nachher eine allmähliche Verminderung bei Konzentrationszunahme. Die Kurve für KCl zeigte aber einen steileren Verlauf als für $BaCl_2$.

3. Beim Versetzen des Wassers mit $NaOH$ zeigte das Zerstäubungspotential zuerst eine Erniedrigung mit wachsender Konzentration, dann eine Erhöhung beinahe zum anfänglichen Werte und nachher wieder eine Abnahme.

4. Auch im Falle dieser Elektrolyte trat die Abweichung im Verlauf der Kurven, die für zu- oder abnehmende Konzentrationen aufgenommen wurden, hervor, was am deutlichsten bei $NaOH$ zu sehen ist. Im Falle des $NaOH$ wurde aber ein interessantes Resultat erhalten, dass nämlich bei Verminderung der Konzentration — bei den kleinsten Konzentrationen — die zurückkehrende Kurve einen ganz verschiedenen Charakter zeigte, als die Kurve, die in diesen Bereiche für wachsende Konzentrationen erhalten

Tabelle XIV.

Wasser II, Elektrolyt $BaCl_2$, Potential der Elektrometernadel = + 103 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+145	
2	200 cm³ Wasser + 1 Tropfen $n/100$ $BaCl_2$	+155	
3	„ „ + 3 „ „ „	+195	
4	„ „ + 5 „ „ „	+192	
5	„ „ + 9 „ „ „	+187	
6	„ „ +15 „ „ „	+175	
7	„ „ +21 „ „ „	+165	
8	„ „ +26 „ „ „	+165	
9	„ „ +35 „ „ „	+160	60 cm Quecksilbersäule
10	„ „ +45 „ „ „	+150	
11	„ „ +40 „ „ „	+160	
12	„ „ +30 „ „ „	+157	
13	„ „ +20 „ „ „	+173	
14	„ „ +10 „ „ „	+183	
15	„ „ + 4 „ „ „	+170	
16	„ „ + 2 „ „ „	+165	
17	„ „ + 1 „ „ „	+157	
18	Reines Wasser	+145	

Tabelle XV.

Wasser II, Elektrolyt KCl, Potential der Elektrometernadel = + 103 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+150	
2	200 cm³ Wasser + 1 Tropfen $n/100$ KCl	+135	
3	„ „ + 2 „ „ „	+136	
4	„ „ + 3 „ „ „	+137	
5	„ „ + 5 „ „ „	+127	
6	„ „ + 8 „ „ „	+105	
7	„ „ +12 „ „ „	+ 95	
8	„ „ +16 „ „ „	+ 87	
9	„ „ +20 „ „ „	+ 75	50 cm Quecksilbersäule
10	„ „ +30 „ „ „	+ 63	
11	„ „ +45 „ „ „	+ 47	
12	„ „ +35 „ „ „	+ 55	
13	„ „ +25 „ „ „	+ 70	
14	„ „ +15 „ „ „	+ 85	
15	„ „ +10 „ „ „	+ 97	
16	„ „ + 4 „ „ „	+125	
17	Reines Wasser	+135	

wurde (siehe die gestrichelte Kurve im Vergleich mit der voll ausgezogenen in Fig. 11 und Tabelle XVI, Nr. 15 bis 18 [1]).

5. Sehr interessant war auch das Resultat eines zusätzlichen Experiments, welches aus der Angabe der Tabelle XVI, Nr. 19 hervorgeht. Hier verfuhr man folgendermassen: als nach zweiter Füllung des Zerstäbungskolbens das Elektrometer die Ablenkung 120 Skalenteile zeigte, wurde die Zerstäubung unterbrochen und mit dem übrig gebliebenen Wasserinhalt im Zerstäubungskolben eine halbe Stunde abgewartet. Nach dieser Zeit, als die Zerstäubung aufs neue unternommen wurde, zeigte das Elektrometer zuerst die Ablenkung 150, welche sich mit der Zeit bis zur Ablenkung 120 verkleinerte, also zu derselben, welche das Elektrometer am Anfang dieses Experiments zeigte (Nr. 18, Tabelle XVI).

Kurven zu den Tabellen XIV und XV.

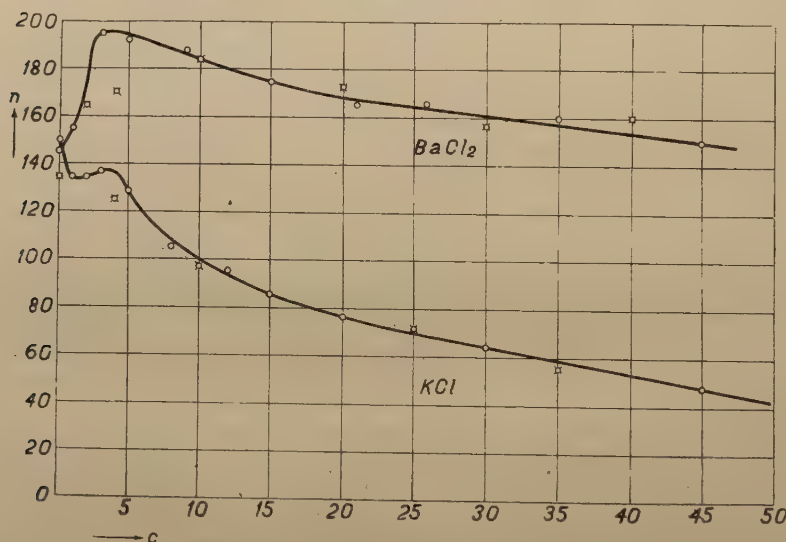


Fig. 10.

§ 6. Experimente mit Glyzerin und Bredigschem Eisenhydrosol.

Es wurde auch eine Untersuchung über die Einflüsse des dem reinen Wasser zugesetzten Glyzerins und des Bredigschen Eisenhydrosols auf das Elektrisieren des Wassers beim Zerstäuben ausgeführt. Aus den Ta-

[1]) Dasselbe allgemeine Verhalten wurde auch in einem Experimente mit $Ca(OH)_2$ erhalten.

bellen XVII und XVIII ist zu ersehen, dass die Einflüsse der Zusätze des Glyzerins und des Eisenhydrosols auf das Elektrisieren des Wassers beim Zerstäuben sehr klein im Vergleich mit den Einflüssen der zugesetzten Elektrolyte sind.

Tabelle XVI.

Wasser II, Elektrolyt *NaOH*, Potential der Elektrometernadel = + 96 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+170	
2	200 cm³ Wasser + 1 Tropfen $n/100$ *NaOH*	+162	
3	„ „ + 3 „ „ „	+160	
4	„ „ + 5 „ „ „	+172	
5	„ „ +10 „ „ „	+160	
6	„ „ +20 „ „ „	+118	
7	„ „ +30 „ „ „	+ 90	
8	„ „ +40 „ „ „	+ 70	
9	„ „ +50 „ „ „	+ 52	
10	„ „ +40 „ „ „	+ 62	
11	„ „ +30 „ „ „	+ 82	
12	„ „ +20 „ „ „	+114	41 cm
13	„ „ +10 „ „ „	+150	Quecksilbersäule
14	„ „ + 5 „ „ „	+162	
15	„ „ + 3 „ „ „	+152	
16	„ „ + 1 „ „ „	+135	
17	Reines Wasser	+124	
18	Reines Wasser	+120	
19	Nach Unterbrechung der Zerstäubung des Wassers (18), zeigte der in dem Zerstäubungskolben verbliebene Inhalt des Wassers:		
	nach einer 1/2 Stunde Pause	+150	
	nachher	+140	
	„	+130	
	„	+120	

§ 7. Zusammenfassung der Resultate und Schlussbemerkungen.

Als Hauptresultate der in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen sind folgende zu nennen:

1. Es wurde bewiesen, dass das Potential, zu welchem sich die Platinplatte (*B* in Fig. 1) beim Zerstäuben des destillierten Wassers elektrisiert — *wir nennen dieses Potential das Zerstäubungspotential* — in hohem Grade von der Art und Weise der Zubereitung und Aufbewahrung des Wassers abhängig ist. So wurde gefunden, dass das Wasser, welches aus

einem Destillierapparate, der aus dem Verdampfer aus Jenaer Glas und dem Silberkühler bestand *(Wasser I)*, eine weit kleinere Ablenkung des Elektrometers gab, als das Wasser, welches aus einem Destillierapparate aus Quarz *(Wasser II)* erhalten wurde.

Kurven zu der Tabelle XVI.

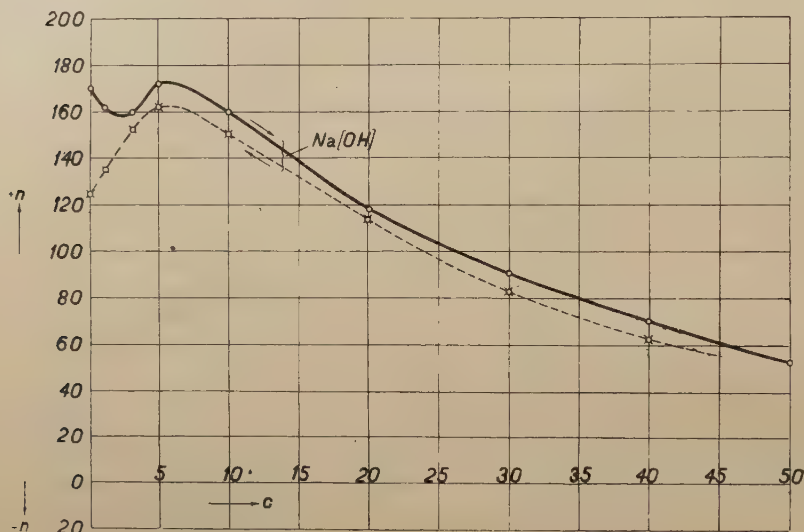


Fig. 11.

Tabelle XVII.

Wasser II versetzt mit Glyzerin. Potential der Elektrometernadel = + 95 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+100	
2	200 cm³ Wasser + 3 Tropfen n/100 Glyzerin	+ 95	
2	„ „ +10 „ „ „	+ 95	40 cm
4	„ „ +20 „ „ „	+ 92	Quecksilbersäule
5	„ „ +40 „ „ „	+ 80	
6	„ „ +80 „ „ „	+ 75	

2. In Experimenten, in welchen die Abhängigkeit des Zerstäubungspotentials von der Konzentration des dem reinen Wasser zugesetzten Elektrolyts untersucht wurde, fand man:

a) Dass für ein bestimmtes Elektrolyt diese Abhängigkeit (die Gestalt der Kurve) in hohem Grade von der benutzten Wasserart abhängig

ist. Als Beispiele sollen hier die Kurven für die Elektrolyte KCl, $BaCl_2$, und $Al_2(SO_4)_3$ dienen, welche für Wasser I (Fig. 4, 3) und für Wasser II (Fig. 9, 10) erhalten worden sind.

b) Dass die Veränderlichkeit des Zerstäubungspotentials in hohem Grade von der Natur des betreffenden Elektrolyts abhängig ist.

Tabelle XVIII.

Wasser II versetzt mit Bredigschem Eisenhydrosol. Potential der Elektrometernadel = + 100 Volt.

Nr.		n	Zerstäubender Luftdruck
1	Reines Wasser	+150	46 cm Quecksilbersäule
2	200 cm^3 Wasser + 1 Tropfen $Fe(OH)_3$	+148	
3	„ „ + 3 „ „	+150	
4	„ „ + 5 „ „	+150	
5	„ „ +10 „ „	+150	
6	„ „ +30 „ „	+148	
7	„ „ + 5 cm^3 „ „	+145	

Kurven zu den Tabellen XVII und XVIII.

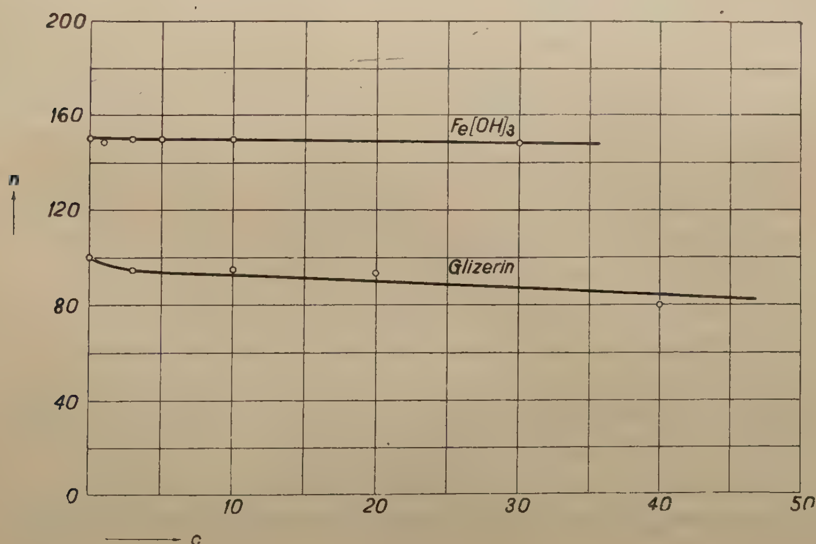


Fig. 12.

Aus den Kurven in der Fig. 4 für Wasser I und die Elektrolyte KCl, $BaCl_2$ und $AlCl_3$ und aus den Kurven in der Fig. 10, welche für Wasser II und die Elektrolyte KCl und $BaCl_2$ aufgenommen worden sind, trat sehr

deutlich der Einfluss der Kationenwertigkeit auf den Verlauf des Zerstäubungspotentials mit wachsender Konzentration des dem reinen Wasser zugesetzten Elektrolyts hervor.

Es wurde aber auch der Einfluss der Anionen auf den Verlauf des Zerstäubungspotentials bewiesen, nämlich durch die Kurven in Fig. 2 für Wasser I und die Elektrolyte $Th(NO_3)_4$ und $Th(SO_4)_2$, in Fig. 3 für Wasser I und die Elektrolyte $AlCl_3$ und $Al_2(SO_4)_3$, in Fig. 5 und 6 für Wasser II und die Säuren HCl und H_2SO_4, in Fig. 7 und 8 für Wasser II und die Elektrolyte $Th(NO_3)_4$ und $Th(SO_4)_2$ und weiter für Wasser II und die Elektrolyte $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ und Al-Zitrat.

3. Sehr interessant und wichtig erscheinen mir die Resultate der Experimente mit Wasser II und mit den Säuren HCl und H_2SO_4 wie auch mit den Elektrolyten $Th(NO_3)_4$, $Th(SO_4)_2$ und $Al_2(SO_4)_3$. Hier sind nicht nur die Befunde wichtig, dass schon sehr kleine Mengen der genannten Substanzen — dem reinen Wasser zugesetzt — sehr starke Erniedrigung des Zerstäubungspotentials und bald dessen Zeichenumkehr und weitere Veränderung in dieser neuen Richtung herbeiführen, sondern von Wichtigkeit sind auch die Gestalten der erhaltenen Kurven.

Diese Einwirkungen der oben genannten Substanzen auf das Zerstäubungspotential des Wassers gehen in derselben Richtung, wie bei den elektrokinetischen Erscheinungen. So z. B. wie die wachsenden Zusätze des $Th(NO_3)_4$ die Beweglichkeit des Wassers bei der Elektroosmose oder $Al_2(SO_4)_3$ die Beweglichkeit der Teilchen der negativen kolloiden Lösungen zuerst erniedrigen, dann umkehren und in diesem neuen Sinne verändern, so ist es auch nach unseren Untersuchungen mit dem Zerstäubungspotential des Wassers II der Fall.

Es ist aber bemerkenswert, dass einige von den für die elektrokinetischen Vorgänge erhaltenen $(\zeta\ c)$ - Kurven [1], einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen, wie unsere Kurven für das Zerstäubungspotential. Z. B. die $(\zeta\ c)$ - Kurve, welche man aus den Messungen von P o w i s über die Einwirkung des $ThCl_4$ auf die elektrophoretische Beweglichkeit der Öltropfen in Wasser bekommt [2], zeigt einen ähnlichen Verlauf, wie unsere Kurven für Wasser II und die Elektrolyte $Th(NO_3)_4$ oder $Th(SO_4)_2$. Auch die $(\zeta\ c)$ - Kurve, welche man aus den Messungen von K r u y t über den Einfluss des Elektrolyts $BaCl_2$ auf das Strömungspotential bekommt [3]) hat einen ähnlichen Verlauf, wie unsere Kurve für Wasser II und dasselbe Elektrolyt.

---

[1]) ζ Doppeltschichtpotential, c Konzentration des Elektrolyts.
[2]) Siehe H. F r e u n d l i c h, Kapillarchemie. S. 350, Fig. 49 (1923)
[3]) Ebenda, S. 351, Fig. 50.

Aus dem Gesagten geht also sehr deutlich die engste Verwandschaft des Elektrisierens des Wassers beim Zerstäuben mit den elektrokinetischen Vorgängen hervor.

4. Sehr lehrreich ist auch der Überblick der von uns für Wasser II und verschiedene Elektrolyte erhaltenen Kurven. Wie leicht zu ersehen ist, zeigt die Mehrzahl dieser Kurven eine solche Abhängigkeit des Zerstäubungspotentials von der Konzentration des dem reinen Wasser zugesetzten Elektrolyts, dass es zuerst zu einem Minimum fällt, dann zu einem Maximum steigt, um weiter wiederum zu fallen. Die Differenzen im Verlauf der für einzelne Elektrolyte erhaltenen Kurven beruhen nur auf den mehr oder minder ausgeprägten Minima oder Maxima und auf den Verschiebungen in ihren Lagen. Diese sind in hohem Grade von der Natur der Ionen, die sich auf den Aufbau des betreffenden Elektrolyts zusammensetzen, abhängig.

Aus diesen Kurven kann man also viel mehr, als nur die Einwirkungen der Wertigkeit der Ionen auf das Zerstäubungspotential ersehen. Wenn man bedenkt, dass die ($\zeta\, c$) - Kurven für elektrokinetische Erscheinungen ähnliche Gesetzmässigkeiten ergeben, so kommt man zum Schluss, dass aus allen diesen Kurven ein allgemeines Gesetz hervorzutauchen scheint, welches die Abhängigkeit des Doppelschichtpotentials [1], und dadurch — wenigstens zum Teil — auch die des Zerstäubungspotentials, von der Konzentration und von einigen, die Natur der Elektrolyte bestimmenden Faktoren, wiedergibt. Der Versuch der Aufstellung dieses Gesetzes erscheint, wegen der Zusammenwirkung nicht nur zahlreicher, sondern auch unbekannter Faktoren, heute noch aussichtslos. Die Resultate unserer in dieser Arbeit dargestellten Experimente, ohne sie überschätzen zu wollen, scheinen doch etwas positives zur Methodik der Untersuchungen auf dem Gebiete der Erscheinungen, welche mit Hilfe der elektrischen Doppelschichten erläutert werden könnten, hinzufügen.

5. Wichtig sind auch die Befunde, welche betreffend der Veränderlichkeit des Zerstäubungspotentials bei Zunahme (voll ausgezogene Kurven in Fig. 5, 7, 8, 9, 11) und Abnahme (gestrichelt in diesen Figuren ausgezogene Kurven) der Konzentration des dem Wasser II zugesetzten Elektrolyts erhalten worden sind. Wie aus den Zeichnungen zu ersehen ist, zeigen diese Kurven einen abweichenden Verlauf, obwohl sie den Charakter für ein bestimmtes Elektrolyt beibehalten. Auf den ersten Blick kann das den

[1] Es ist möglich, dass bei Benutzung der auf verschiedene Weise zubereiteten Wasserarten auch bei elektrokinetischen Erscheinungen verschiedene ($\zeta\, c$) Kurven erhalten werden. Es wäre wünschenswert, diesbezügliche Untersuchungen auszuführen.

Eindruck machen, dass diese Tatsachen von der Ungenauigkeit der Messungen herrühren. Dass dies aber nicht der Fall ist, ist leicht zu ersehen, wenn man nur die Kurvenpaare für verschiedene Elektrolyte ins Auge fasst und auf einige Einzelheiten im Verlauf der Kurven (oder besser auf die Angaben der entsprechenden Tabellen) das Augenmerk wendet. Eine nähere Erwägung dieser Tatsachen führt zu dem Schluss, dass dieser abweichende Verlauf der beiden Kurven seinen Ursprung in verschiedenen Eigenschaften der einzelnen Elektrolyte betreffs ihrer Einwirkung auf den Aufbau der elektrischen Doppelschichten hat. Und darin haben wir nochmals die Bestätigung der Annahme, dass das Elektrisieren des Wassers beim Zerstäuben mit den Erscheinungen, welche auf Grund der Theorie der elektrischen Doppelschichten erläutert werden, am engsten verknüpft ist.

Zum Schluss spreche ich dem Assistenten des hiesigen Instituts, Herrn Łukasz Dorosz, für die Hilfe bei der Ausführung der Experimente und Zeichnungen meinen herzlichsten Dank aus.

Lwów, den. 28. November 1925.
III. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Eingegangen am 28. Juni 1934.

K. Gostkowski.

Eine einfache Methode zur Herstellung eines Wassers von kleinster Leitfähigkeit.

Prosta metoda otrzymania wody o najmniejszem przewodnictwie.

Streszczenie.

1. Przeprowadzono destylację wody w próżni w aparacie wyparafinowanym.

2. Do destylacji użyto wody 3-razy destylowanej, którą jeszcze wymrażano.

3. Powiodło się tą metodą otrzymać wodę o przewodnictwie tego rzędu, co woda Kohlrauscha i Heydweillera.

III. Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej

Rękopis otrzymany dn. 28 czerwca 1934.

---

§ 1. *Einleitung.*

Das Thema der vorliegenden Arbeit stellt die Fortsetzung der in hiesigem Institut ausgeführten Untersuchungen über das elektrokinetische Potential und verwandte Erscheinungen dar. Es wurde sowohl bei der Zerstäubung des Wassers [1]), wie auch bei dessen Durchpressen durch ein Kapillarrohr [2]), festgestellt, dass man desto höhere Werte für das elektrokinetische Potential bekommt, je reiner das verwendete Wasser ist.

---

1) Bisher nicht veröffentlicht.

2) Malarski u. Gostkowski, Acta Physica Polonica, *I*, 465, 1932 und K. Gostkowski ebenda, 483, und Acta Physica Polonica, *II*, 215, 1933.

Bei dieser Gelegenheit hat man bemerkt, dass das dreimal destillierte Wasser (zum letzten Mal aus Quarz-Kolben, durch Quarz-Kühler und in Quarz-Kolben aufbewahrt) auch im paraffinierten Glaskolben keine Änderung seines Reinheitsgrades zeigt und denselben Wert für das elektrokinetische Potential besitzt, wie das dem Quarz-Kolben entnommene Wasser. Deshalb habe ich weiter diese Messungen [1]) unter Anwendung eines Glaskapillarrohres ausgeführt, das nachher paraffiniert und endlich mit Schellack überzogen wurde.

Aus diesen Messungen habe ich die Folgerung gezogen, das der paraffinierte Kolben sich besser zum Aufbewahren des Wassers eignet, als die Quarzkolben und dieser Umstand hat mir den Gedanken aufgedrängt [2]), die ganze Destillation des Wassers in einem paraffinierten Apparate auszuführen.

§ 2. *Apparatur.*

Die ersten Versuche haben sofort gezeigt, dass die Anwendung von Paraffin zweckmässig ist, denn ich habe ein Wasser vom Leitvermögen $0{,}66 \cdot 10^{-6}$ Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$ erhalten. Nachdem einige Apparate (Fig. 1) untersucht worden sind, habe ich zu den in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Messungen folgenden Apparat angewandt (Fig. 2). Der Kolben *K* ist aus „Pyrex", die übrigen Teile des Apparates aus thüringischem Glas hergestellt. Die Platin-Elektroden *E-E* sind blank und nicht mit Platinschwamm bedeckt.

Die Widerstandskapazität des Gefässes wurde nach zwei Methoden bestimmt: 1) nach Kohlrausch, mit der Brücke und Telephon, bei Anwendung eines Niederfrequenzverstärkers; dabei ist es gelungen, eine Genauigkeit von 2—3‰ zu erreichen. 2) Potentiometrisch, unter Anwendung eines Wechselstromes von 50 Perioden und eines Hartmann & Braunschen elektrostatischen Elektrometers.

Das Innere des Apparates (mit Ausnahme von *K*), wurde auf folgende Weise mit Paraffin überzogen: Chemisch reines Paraffin wurde hineingegossen, dann die Luft ausgepumpt, um sie möglichst aus den Wänden zu entfernen. Nachher habe ich die einzelnen Teile des Apparates vorsichtig erwärmt, um die Innenwände des Apparates möglichst vollständig mit dünner Paraffinschicht zu überziehen. Nach beendetem Paraffinieren wurde der Apparat noch 48 Stunden unter Vakuum gehalten.

---

[1]) Vorgestellt auf d. Sitzung der Phys. Gesell. am 19/I 1934, bisher nicht veröffentlicht.

[2]) Im Gespräch mit Hn. Prof. Jakób.

um sich zu vergewissern, dass das Paraffin von den Wänden nicht etwa abfällt.

Die gute Ausführung des Paraffinierens ist der schwierigste Teil der Arbeit, denn die Ausführung der Destillation in dem paraffinierten Apparate bietet keine Schwierigkeiten mehr. Nachher wurde der Apparat einige Tage, mit 3-mal destilliertem Wasser gefüllt, stehen gelassen, um ev. Verunreinigungen zu entfernen.

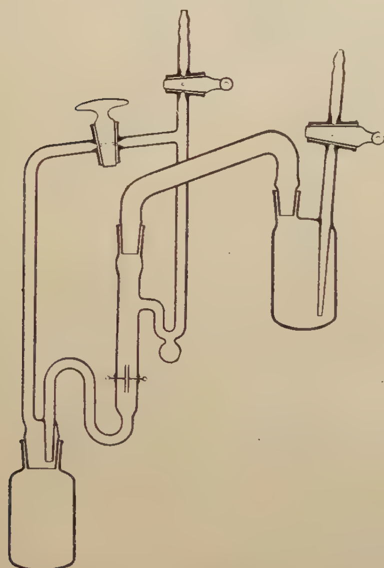


Fig. 1.

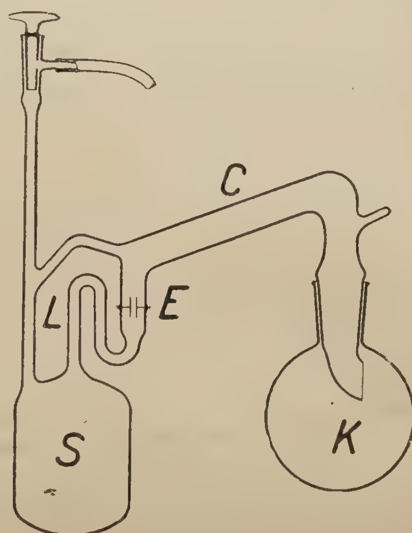


Fig. 2.

§ 3. *Die Ausführung der Destillation.*

Das 3-mal destillierte Wasser wurde im *K*-Kolben zur Hälfte ausgefroren; der Wasserrest ausgegossen und der Kolben auf den Schliff eingesetzt. Dann wurde er in ein Wasserbad von ca. 30° hineingesetzt und die Luft aus dem Apparate ½—1 Stunde ausgepumpt. Nachher setzte ich den Apparat (mit Ausnahme von *K*) in ein Eisbad hinein. Der kondensierende Dampf floss herab und sammelte sich im Elektrodenraum *(E-E)*. Wenn sich hier so viel Wasser sammelt, dass sein Niveau ca. 1—2 Millimeter über die Elektroden reicht, so wird der Apparat aus dem Eisbad herausgenommen und jetzt die Widerstandsmessung beginnt.

Diese geschah auf folgende Weise [1]): Eine Wechselspannung von

[1]) Unter Mitwirkung der Hrn. Assistenten des radiotechnischen Laboratoriums Ing. Jellonek u. Siciński.

ca. 60 Volt wurde mit dem Widerstande von einem Megohm und beiden Elektroden in Reihe geschaltet. Dann wurde der Potentialfall 1) auf den Enden vom Megohm und 2) auf den Elektroden mit einem elektrostatischen Elektrometer von Hartmann & Braun bestimmt und daraus der Widerstand und das Leitvermögen berechnet. Die Bestimmung des Widerstandes geht in einigen Sekunden vor sich.

Hierauf neige ich den Apparat (nach links) und die Wirkung des Hebers L wirft das Wasser in den Behälter S hinüber. Jetzt setze ich den Apparat wieder ins Eisbad, sammle das zweite Destillat, messe seinen Widerstand u. s. w. Auf diese Weise wurden die weiteren Destillate im Apparate gesammelt, der durch die vorigen gereinigt wurde. Auf diese Weise konnte ich höchstens 2—6 Destillate bekommen; die Zahl derselben ist von der Dauerhaftigkeit der Paraffinschicht abhängig. Dieselbe hält sich schwach an der Wand und fällt sehr leicht ab, was sofort das Steigen des Leitvermögens bis zum Werte von ca. $0{,}6.10^{-6}$ hervorruft.

Zur Kontrolle wurde der Wasserwiderstand noch unter Anwendung zweier weiterer Methoden bestimmt. Erstens mit der Brücke und Telephon mit Niederfrequenzverstärker und zweitens mit Gleichstrom und Galvanometer (wie bei Kohlrausch und Heydweiller). Die besten Resultate liefert die Potentiometer-Methode und deshalb ist in der Mehrzahl der in deser Arbeit angeführten Messungen das Leitvermögen mit Zuhilfenahme dieser Methode bestimmt worden (bei der Temperatur 0^0 C).

Nach der beendeten Reihe der Destillate wurde die Widerstandskapazität neuerdings bestimmt.

§ 4. *Verschiedene Destillate.*

Das erste Destillat war wenig zufriedenstellend. die weiteren zeigten ein fallendes Leitvermögen:

Messung I	Destillat Nr.	I	II	III
	Leitvermögen:	$1{,}2 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}$ cm.$^{-1}$	0,479	0,411

Messung VIII	Destillat Nr.	I	II	III	IV	V	VI
	Leitvermögen:	—	0,122	0,111	0,140	0,128	0,247

Nach der Messung habe ich bemerkt, dass das Paraffin in C (Fig. 2) beschädigt war, was sofort das Anwachsen des Leitvemögens zur Folge hatte. Wenn aber das Paraffin im Elektrodenraum von den Wänden abfällt, so ruft das ein noch grösseres Anwachsen des Leitvermögens hervor, was aus der Messung Nr. VII ersichtlich ist:

Messung VII	Destillat Nr.	I	II	III	IV	V
	Leitvermögen:	—	0,37	0,269	0,63	0,50

Wenn es gelingt, mehrere Destillate in einer Versuchsreihe nacheinander zu erhalten (ohne Beschädigung der Paraffinschicht), so bekommt man entsprechend ein Wasser von kleinerem Leitvermögen, als bei einer geringeren Anzahl von Destillaten.

Messung II	Destillat Nr.	I	II	III	IV	V	VI
	Leitvermögen:	—	0,179	—	0,0985	0,0893	0,0832

Endlich gebe ich die Zusammenstellung der Leitvermögen-Werte aller Destillate:

$\times 10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1}	1,2	0,749	0,66	0,63	0,50	0,50	0,479	0,411	0,407	0,370
„	0,269	0,251	0,247	0,21	0,179	0,169	0,140	0,128	0,122	
„	0,116	0,111	0,0985	0,0893	0,0832	0,071				

§ 5. *Schlussbemerkungen.*

Die besten von mir erhaltenen Destillate zeigen ein viel kleineres Leitvermögen, als das beste Wasser anderer Forscher, wie z. B. von Walden u. Ulich[1]), Kendall[2]) u. s. w. Das Leitvermögen des von mir erhaltenen Wassers nähert sich der Grössenordnung nach. dem berühmten Wasser von Kohlrausch u. Heydweiller[3]).

Es ist wahrscheinlich, dass man mit diesem paraffinierten Apparate ein Wasser von einem noch kleineren Leitvermögen bekommen könnte, wenn noch die Erhaltung einer grösseren Zahl von Destillaten ermöglicht wäre. Dass obige Vermutung begründet ist, zeigt die Art und Weise der Änderung des Leitvermögens. Es ist ersichtlich, dass das letzte Destillat (Messung Nr. II oder VIII) ein noch um einige Prozente geringeres Leitvermögen aufzeigt, als das vorige und dass mithin die Grenze noch nicht erreicht worden ist.

Die Genauigkeit der Widerstandmessung beträgt — 5%; die Kapazität des Elektrodengefässes von etwa 23 cm samt Kapazität des Elektrometers bildet eine Impedanz, welche dem messenden Widerstand parallel geschaltet ist. Der Widerstand kann also mit einem Fehler von ca. — 5% behaftet sein, deswegen sind auch alle Leitvermögen-Werte in diesen Falle noch um 5% kleiner. Auch die evtl. Abflussströme fanden keine Berück-

1) Zeitsch. f. phys. Chem. *106*, 49, 1923.
2) Jour. Amer. Chem. Soc. *38*, 1480, 1916.
3) Phys. Chemie. *14*, 317, 1894.

sichtigung. Dabei bemerke ich noch, dass das Leitvermögen verschiedener Destillate aus verschiedenen Messungen grosse Unterschiede untereinander aufweist, was natürlich leicht verständlich ist. Nach Beendigung einer Serie von Destillaten musste ich das Paraffinieren immer verbessern und bei dieser Gelegenheit konnten Verunreinigungen stattfinden, deren Beseitigung durch nacheinanderfolgende Destillate in verschiedenen Zeiten stattfindet, z. B. Destillat Nr. 2 aus der Messung Nr. VII besitzt ein Leitvermögen $0{,}37 \times 10^{-6}$ Ohm $^{-1}$ cm^{-1} und aus der Messung Nr. VIII 0.122. Weitere Destillate aus verschiedenen Messungen zeigen aber, dass das Leitvermögen sich einer Grenze nähert, die ca. 0,11 beträgt. Manchmal habe ich allerdings auch niedrigere Werte, bis $0{,}083 \times 10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1} bekommen, wenn nämlich 6 Destillate nacheinander gemacht worden sind.

Der Wert von $0\,11 \times 10^{-6}$ stimmt gut mit dem Werte von ca. 0,11 überein, welchen Kohlrausch u. Heydweiller[1]) für das Wasser bekommen, wenn sie mit anderen Apparaten (z. B. von Schilling) gearbeitet haben.

Kohlrausch u. Heydweiller haben das berühmte Wasser von $0{,}0404 \times 10^{-6}$ nur in *einem* Apparate bekommen. Mit anderen Apparaten haben sie dieses Ergebnis nicht mehr wiederholen können und nur ein Wasser von fast dreimal grösserem Leitvermögen erhalten. Das drängt den Zweifel auf, ob das von diesen beiden Forschern erhaltene Wasser wirklich das reinste ist?

Herrn Prof. Dr. T. Malarski, dem Leiter des III phys. Institutes. spreche ich meinen besten Dank für die freundliche Unterstützung während der Arbeit; — den Herren Prof. Jakób, Klemensiewicz u. Malarski dagegen für wertvolle Ratschläge aus.

III physikalisches Institut der Technischen Hochschule. Lwów.

Eingegangen am 28 Juni 1934.

---

[1]) l. c. S. 323.

A. Denizot.

Sur le mouvement relatif.

O ruchu względnym.

Streszczenie.

W swoich pracach, dotyczących ruchu względnego, autor wykazuje, że w dotychczasowej teorji niesłusznie opuszczano lub też łączono z ciężkością pewne wyrazy, zawierające kwadrat prędkości kątowej Ziemi. Wyrazy te bowiem cechują odrębną siłę, której autor dał nazwę *„siły odśrodkowej chwilowej"*. Do jej działania autor sprowadza zjawisko obrotu wahadła Foucaulta, wykazując równocześnie, że tłumaczenie dotychczasowe nie ma żadnej podstawy naukowej.

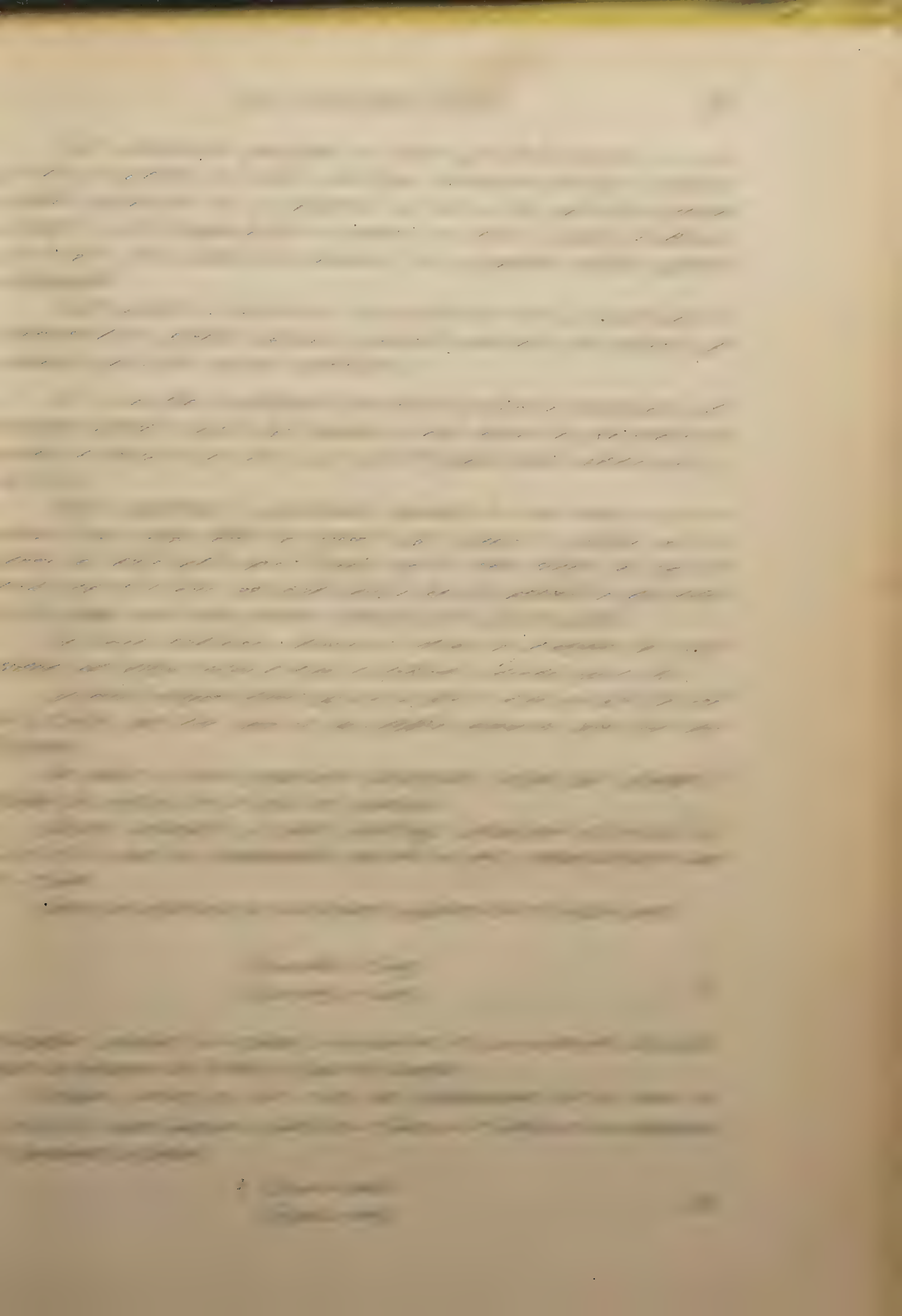
W związku z rozwiniętą przez siebie teorją ruchu względnego, autor, na poparcie swoich poglądów, mianowicie co do roli siły odśrodkowej chwilowej, podaje w niniejszym komunikacie pewne argumenty, których dotychczasowe jego publikacje nie zawierają. Bierze mianowicie pod uwagę ruch pozorny gwiazd stałych i wykazuje niezbędność tej siły, która razem z siłą Coriolisa daje odpowiednią siłę dośrodkową na podtrzymanie ruchu kołowego gwiazdy.

Ponadto autor streszcza jeszcze dalsze swoje badania w zakresie ruchu względnego, które odnoszą się do giroskopu Foucaulta, zjawiska obrotu ciał spadających i in.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Poznańskiego.

Rękopis otrzymany dn. 28 czerwca 1934.

1. Le point principal de mes travaux [1]) sur le mouvement relatif c'est surtout une conception nouvelle de la „force d'entraînement", contenue dans le théorème de Clairaut et Coriolis. Au lieu de cette



Les seconds membres de ces équations représentent la force centripète comme résultante de deux forces fictives. Ce résultat est d'accord avec l'observation du mouvement circulaire de l'étoile, lequel éxige pour son entretien l'action d'une force centripète.

Dans la suite considérons encore la question, à savoir, si l'on peut supprimer dans les équations précédentes les termes qui représentent la force centrifuge instantanée, en raison de ce que la vitesse angulaire ω et d'autant plus ω^2, est considérée comme une grandeur infiniment petite.

En procédant de cette manière, il ne restera plus que la force de Coriolis, de laquelle dépendra le mouvement apparent de l'étoile. Alors ce mouvement est déterminé par les équations suivantes:

$$\begin{cases} \ddot{x} = 2\,\omega\dot{y} \\ \ddot{y} = -2\,\omega\dot{x}, \end{cases} \tag{3}$$

d'où il résulte: $x = a \sin 2\,\omega\, t$ et $y = a \cos 2\,\omega\, t$. L'étoile se mouvra donc avec la vitesse $2\,\omega$, ce qui est contraire à l'observation.

D'ailleurs on n'a pas tenu compte de ce que les seconds membres de (3) qui contiennent aussi ω^2 devraient par conséquent être également négligés par suite de quoi le mouvement de l'étoile serait déterminé par les équations

$$\begin{cases} \ddot{x} = 0 \\ \ddot{y} = 0, \end{cases} \tag{4}$$

ce qui est un résultat absurde de la supposition que la force centrifuge instantanée peut être considérée comme quantité négligeable.

4. Du reste c'est une erreur grave de traiter cette force comme grandeur infiniment petite, car ω, ayant une valeur quoique petite mais finie, ne peut s'approcher de zéro, ni devenir zéro. S'il s'agit occasionnellement d'un calcul approximatif, il ne faut pas perdre de vue qu'il n'est justifié que lorsqu'il ne conduit pas à une contradiction ou à un non-sens

5. Pour trancher la question, si l'on doit considérer la force centrifuge instanée comme composante de la pesanteur, j'étudie l'exemple suivant:

Considérons un disque parfaitement poli, que nous fixons, pour simplifier le calcul, sur le pôle boréal. Sur le disque tournant avec la Terre, se trouve une boule pesante que nous supposons également polie. Nous constaterons que cette boule tournera autour de la ligne des pôles avec la même vitesse angulaire et dans le sens du mouvement des étoiles fixes.

Le poids de la boule sera toujours en équilibre avec la résistance du disque. Dans le cas présent il s'agit du mouvement apparent de la boule par rapport au disque donc ce mouvement sera déterminé par les équations (1) qui se rapportent à un système $Oxyz$ dont les axes Ox et Oy se trouvent sur le disque et Oz coïncide avec la ligne des pôles.

Si la boule était fixée au disque, c'est-à-dire en même temps à la Terre, elle engendrerait une force centrifuge „ordinaire"; dans ce cas elle contribuerait effectivement à une diminution de la pesanteur et elle fournirait une composante de celle-ci. Mais la boule, supposée libre sur la surface du disque, fera un tour entier autour du pôle boréal, ce qui est possible seulement, lorsque la force centrifuge composée est toujours suppléée par la force centrifuge instantanée: seule l'action simultanée de ces deux forces fictives fournit la force centripète exigée par le mouvement circulaire de la boule.

Si l'on joint la force centrifuge instantanée à la pesanteur, il ne restera que la force centrifuge composée, à laquelle on attribuerait le mouvement de la boule sur le disque. Mais dans ce cas la boule fera, conformément aux équations (3), un tour entier du pôle en 12 et non en 24 heures, comme l'intuition l'exige.

6. Dans ce qui précède les équations et leur interprétations se rapportent à un corps considéré comme point matériel. En étendant cette étude à un système de points matériels, on arrive à des équations qui représentent les moments correspondants. Ceux-ci contiennent deux vecteurs d'impulsion, dont l'un σ a trait au mouvement de translation, l'autre Σ au mouvement rotatoire du corps par rapport à l'axe instantané. Les équations en question ont la forme vectorielle:

$$\frac{ds}{dt} = \left(S + S_0\right) + \left[s, \omega\right], \tag{5}$$

où $s = \sigma - \Sigma$; S et S_0 définissent le moment des forces extérieures, respectivement le moment de la force qui agit sur l'origine du système auquel le corps est rapporté et dont la vitesse angulaire ω ainsi que S_0 sont déterminés par la position du système mobile par rapport à un système fixe.

L'équation (5) conduit immédiatement aux équations d'Euler et fournit l'explication de divers problèmes, déjà nommés dans l'introduction. Les formules simples auxqueles on arrive sont dues au fait que les termes en ω^2, représentant la force centrifuge instantanée, ne sont pas rejetés ni joints à la pesanteur. Du reste, on peut montrer que les équations du mou-

vement, mutilées par l'omission des termes en ω^2, conduisent à un perpetuum mobile [8]).

Poznań, Institut de physique expérimentale, juin 1934.

BIBLIOGRAPHIE.

1. A. Denizot. Bull. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, Cl. d. sc. math. et nat. 449, 1904. Annalen der Physik (4) *18*, 299, 1905. Das Foucaultsche Pendel und die Theorie der relativen Bewegung, Leipzig u. Berlin, 1913.

2. A. Denizot. Sitzungsb. d. Kais. Akad. d. Wissensch. Wien, Math.-naturw. Kl., *123*, IIa, 903, 1914. Jahresber. d. D. Mathem. Vereinig., *23*, 445, 1914.

3. A. Denizot. Atti del Congresso Intern. dei Matematici, Bologna, *VI*, 475, 1928.

4. A. Denizot. Comptes rendus du Congrès Intern. de Mécanique appliquée, Stockholm, *II*, 455, 1930. Bull. de la Soc. d. Amis d. Sc. Poznań, B. *V*, 1932.

5. A. Denizot. Acta Pont. Acad. Scientiarum Novi Lyncei, *87*, 113, 1933/34.

6. M. P. Rudzki. Bull. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie, 253, 1905. Physikal. Ztschr., *6*, 559, 1905. Annalen d. Physik, (4) *18*, 1070, 1905. A. Denizot. Physikal. Ztschr. *6*, 342, 1905. Annalen d. Physik, (4), *19*, 868, 1906.

7. A. Denizot. Proceedings of the V Intern. Congress of Mathematicians, Cambridge, *II*, 135, 1913. Soc. d. Amis d. Sc., Poznań, B. *III*, 23, 1928.

8. A. Denizot. Abstracts of Papers to be read at the Fourth International Congress for Applied Mechanics, Cambridge, p. 23, 1934.

Manuscrit reçu le 28 juin 1934.

B. Milewski.

Chute libre des corps, la rotation de la Terre et la loi de la gravitation universelle étant prises en considération.

Spadek swobodny ciał z uwzględnieniem obrotu Ziemi oraz prawa ciążenia powszechnego.

Streszczenie.

Zagadnienie spadku swobodnego z uwzględnieniem ruchu obrotowego Ziemi było już wielokrotnie rozwiązane przy założeniu, że siła ciężkości posiada natężenie stałe, niezależne od wysokości. W pracy niniejszej traktuję zagadnienie ogólniejsze, w którem siła przyciągania Ziemi rozpatrywana jest jako funkcja odległości ciała spadającego od środka Ziemi, w myśl prawa grawitacyjnego Newtona. Ruch ciała spadającego został określony przy pomocy równań, zrazu w odniesieniu do układu spółrzędnych, którego osie zachowują niezmienne kierunki w stosunku do gwiazd stałych, a następnie w odniesieniu do układu spółrzędnych, który wraz z Ziemią wykonuje ruch obrotowy dokoła jej osi. Pierwszy z tych ruchów, który w terminologji klasycznej określa się jako rzeczywisty, odbywa się podobnie jak ruch planet i księżyców, gdyż te same równania różniczkowe obejmują zarówno ruch planet jak ruch rzeczywisty spadającego ciała. W ruchu tym zakreśla ciało łuk elipsy; kształt tej elipsy zależy od wysokości spadania i od szerokości geocentrycznej miejsca obserwacji. Z otrzymanych wzorów na elementy toru: parametr, mimośród i osie główne, wynika, że, w miarę zbliżania się do bieguna, elipsa staje się coraz węższą, przechodząc w granicy w linję prostą. Następnie zostały wyznaczone spółrzędne, określające położenie ciała na jego torze eliptycznym w dowolnym momencie czasu. Przekształcenie tych spółrzędnych doprowadziło do określenia tego samego ruchu w odniesieniu do układu

spółrzędnych, obracającego się wraz z Ziemią, czyli t. zw. ruchu względnego. Badanie otrzymanych równań ruchu względnego wykazało, że ciało spadające swobodnie zakreśla pewną krzywą, która leży na powierzchni hyperboloidy obrotowej dwupowłokowej. Osią tej hyperboloidy jest oś obrotowa Ziemi. Hyperboloida ruchu przecina powierzchnię Ziemi wzdłuż koła, którego płaszczyzna jest prostopadła do osi Ziemi. Koło to jest nieco przesunięte na południe względem równoleżnika miejsca obserwacji. Przesunięcie to określa jedno z odchyleń, którego doznaje ciało spadające swobodnie, od tego kierunku, w którym odbywałby się ruch, gdyby Ziemia była nieruchoma. Odchylenie południowe przyjmuje maksymalną wartość na szerokości geograficznej, wynoszącej około: 44°23′.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Poznańskiego.

Rękopis otrzymany dn. 28 czerwca 1934.

Considérons un système de coordonnées x' y' z', dont l'origine se trouve au centre de la Terre, l'axe z' est confondu avec celui de la Terre, et les axes x' et y' sont situés dans le plan de l'équateur. Admettons que les axes x' et y' forment des angles invariables avec la droite qui joint le centre de la Terre à l'une des étoiles fixes. Par rapport à ce système de coordonnées la Terre tourne d'un mouvement uniforme, dont la vitesse angulaire est $\omega = \frac{2\pi}{86400}$ sec^{-1}. Considerons en outre un autre système de coordonnées x y z, tel que l'axe z se confonde avec l'axe z' et les axes x et y soient situés dans le plan de l'équateur et tournent avec la Terre autour de son axe.

Nous allons envisager la chute libre d'un point matériel, tombant d'une certaine hauteur à la surface de la Terre, par rapport à ces deux systèmes de coordonnées. Si nous considérons le mouvement de la Terre autour du Soleil comme uniforme et rectiligne pendant un intervalle de temps suffisamment court, le système x' y' z' constituera, dans cet intervalle, un système de Galilée: selon la terminologie classique, le mouvement rapporté à ce système sera appelé mouvement absolu, contrairement au mouvement rapporté aux axes x y z, que nous appellerons mouvement relatif. L'observateur qui se trouve sur la Terre prend part au mouvement rotatoire du système x y z et n'observe que le mouvement relatif des corps.

Si nous supposons qu'au moment initial du mouvement considéré $t = 0$, l'axe x est confondu avec l'axe x', l'angle que formeront ces deux axes sera ωt, et entre les coordonnées $x' y' z'$ et $x y z$ il y aura les relations suivantes:

$$\left\{\begin{aligned} x' &= x \cos \omega t - y \sin \omega t, \\ y' &= x \sin \omega t + y \cos \omega t, \\ z' &= z. \end{aligned}\right. \tag{1}$$

En prenant les dérivées de ces équations par rapport au temps, nous obtenons les relations entre les composantes de la vitesse du point matériel par rapport aux deux systèmes:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{dx'}{dt} &= \frac{dx}{dt} \cos \omega t - \frac{dy}{dt} \sin \omega t - x\omega \sin \omega t - y\omega \cos \omega t, \\ \frac{dy'}{dt} &= \frac{dx}{dt} \sin \omega t + \frac{dy}{dt} \cos \omega t + x\omega \cos \omega t - y\omega \sin \omega t, \\ \frac{dz'}{dt} &= \frac{dz}{dt}. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Le plan $x' z'$ est choisi de telle manière qu'il passe par la position initiale du point matériel considéré. Désignons par k, l les coordonnées du point matériel au moment initial. Les coordonnées initiales du point sont donc

$$t = 0, \quad x'_0 = x_0 = k, \quad y'_0 = y_0 = 0, \quad z'_0 = z_0 = l. \tag{3}$$

La condition, que la chute soit libre, exige qu'au moment $t = 0$ la vitesse du point matériel par rapport aux axes $x y z$ soint nulle:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = 0, \quad \left(\frac{dy}{dt}\right)_0 = 0, \quad \left(\frac{dz}{dt}\right)_0 = 0. \tag{4}$$

En introduisant dans l'équation (2) les valeurs des coordonnées et des composantes de la vitesse au moment initial, nous obtenons:

$$\left(\frac{dx'}{dt}\right)_0 = 0, \quad \left(\frac{dy'}{dt}\right)_0 = k\omega, \quad \left(\frac{dz'}{dt}\right)_0 = 0. \tag{5}$$

Par rapport aux axes $x'\,y'\,z'$ le point matérial a donc la vitesse initiale $v_0 = k\omega$, ayant la même direction et le même sens que l'axe y'.

Si nous admettons que la Terre est une sphère composée de couches homogènes, le point matériel en chute libre sera soumis à l'action de la gravitation newtonienne, inversement proportionnelle au carré de la distance au centre de la Terre et toujours dirigée vers lui:

$$P = f\,\frac{Mm}{r^2} = \frac{\mu\, m}{r^2},$$

où M désigne la masse de la Terre, m celle du point matériel, r la distance de celui-ci au centre de la Terre et $\mu = f M$.

Les cosinus de direction de la force sont: $-\frac{x'}{r}, -\frac{y'}{r}, -\frac{z'}{r}$.

Les équations du mouvement absolu du point matériel m en chute libre seront donc

$$\left\{\begin{aligned} \frac{d^2 x'}{dt^2} &= -\frac{\mu}{r^2}\cdot\frac{x'}{r}, \\ \frac{d^2 y'}{dt^2} &= -\frac{\mu}{r^2}\cdot\frac{y'}{r}, \\ \frac{d^2 z'}{dt^2} &= -\frac{\mu}{r^2}\cdot\frac{z'}{r}. \end{aligned}\right. \tag{6}$$

D'autre part, la direction de la force passant toujours par l'origine du système, on peut appliquer le théorème des aires:

$$\left\{\begin{aligned} y'\frac{dz'}{dt} - z'\frac{dy'}{dt} &= C_1, \\ z'\frac{dx'}{dt} - x'\frac{dz'}{dt} &= C_2, \\ x'\frac{dy'}{dt} - y'\frac{dx'}{dt} &= C_3. \end{aligned}\right. \tag{7}$$

Les constantes C_1, C_2, C_3 peuvent être déterminées en prenant les valeurs des variables au moment initial, données par (3) et (5).

$$C_1 = -k\,l\,\omega, \quad C_2 = 0, \quad C_3 = k^2\,\omega. \tag{8}$$

En multipliant les équations (7) respectivement par x', y', z' et en les ajoutant, nous aurons

$$C_1 x' + C_2 y' + C_3 z' = 0. \tag{9}$$

Cette équation qui est satisfaite par les coordonnées du point en chute libre représente le plan du mouvement. En introduisant dans l'équation (9) les valeurs de C_1, C_2, C_3, données par les formules (8), nous aurons:

$$-l x' + k z' = 0.$$

Or

$$k = H \cos \varphi', \quad l = H \sin \varphi',$$

où H désigne la distance du point matériel au centre de la Terre au moment initial, et φ' l'angle que forme le rayon de la Terre passant par la position initiale du point matériel avec le plan de l'équateur: cet angle est appelé latitude géocentrique du lieu d'observation. L'équation du plan dans lequel a lieu le mouvement sera donc

$$z' = tg\, \varphi' . x'.$$

Cette équation représente un plan passant par l'axe y' et formant l'angle φ' avec le plan $x'\, y'$.

Considérons dans le plan du mouvement un autre système de coordonnées $x_1\, y_1$, dont l'axe x_1 se confond avec l'intersection du plan du mouvement avec le plan $x'\, z'$: l'angle que forme cet axe avec le plan de l'équateur $x'\, y'$ est donc φ'; l'axe y_1 se confond avec l'axe y'. L'origine du nouveau système se trouvant aussi au centre de la Terre, la direction de la force $P = \frac{\mu m}{r^2}$ passe par l'origine et ses cosinus de direction sont: $-\frac{x'}{r}$, $-\frac{y'}{r}$. Les équations du mouvement seront donc:

$$\left| \begin{aligned} \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= -\frac{\mu}{r^2} \cdot \frac{x_1}{r}, \\ \frac{d^2 y_1}{dt^2} &= -\frac{\mu}{r^2} \cdot \frac{y_1}{r}. \end{aligned} \right. \tag{10}$$

Ces équations sont identiques avec celles qui déterminent le mouvement des planètes autour du Soleil. On peut donc appliquer au mouvement considéré les résultats que l'on obtient à partir des équations (10)

dans la théorie du mouvement des planètes. Nous avons d'abord l'équation des forces vives:

$$v^2 = \frac{2\mu}{r} + d, \tag{11}$$

où d désigne une constante d'intégration, dont la valeur, exprimée par celles des variables au moment initial, est

$$d = -\frac{2\mu}{r_0} + v_0^2. \tag{12}$$

Ensuite le théorème des aires donne:

$$x_1 \frac{dy_1}{dt} - y_1 \frac{dx_1}{dt} = C. \tag{13}$$

En appliquant aux équations (11) et (13) la transformation

$$\left\{ \begin{aligned} x_1 &= -r\cos\Theta, \\ y_1 &= \quad r\sin\Theta, \end{aligned} \right. \tag{14}$$

et en éliminant le temps, on obtient l'équation de la trajectoire:

$$r = \frac{p}{1 + e\cos\Theta}. \tag{15}$$

Cette équation représente une conique dont le paramètre est $p = \frac{C^2}{\mu}$ et l'excentricité $e = \sqrt{1 + \frac{C^2}{\mu^2} d}$. En substituant dans l'équation (13) les valeurs des variables au moment initial

$$\left(x_1 = \frac{k}{\cos\varphi'}, y_1 = 0, \frac{dx_1}{dt} = 0, \frac{dy_1}{dt} = k\omega\right),$$

nous aurons

$$C = \frac{k^2\omega}{\cos\varphi'}.$$

Donc

$$p = \frac{k^4\omega^2}{\mu\cos^2\varphi'}, \quad e = \sqrt{1 + \frac{k^4\omega^2}{\mu^2\cos^2\varphi'}\left(k^2\omega^2 - \frac{2\mu}{r_0}\right)}. \tag{16}$$

Pour mettre en évidence le genre de conique que représente la trajectoire, nous considérons l'excentricité e, car, on le sait, la conique est une ellipse si $e < 1$, une parabole, si $e = 1$, une hyperbole si $e > 1$. Dans le cas envisagé le genre de conique dépend du terme $k^2 \omega^2 - \frac{2\mu}{r_0}$ à savoir s'il est négatif, nul ou positif. Si l'on tient compte de la relation

$$\frac{\mu}{H^2} = G_H,$$

où G_H désigne l'accélération de la gravitation à la distance H du centre de la Terre, on aura

$$k^2 \omega^2 - \frac{2\mu}{r_0} = H^2 \omega^2 \cos^2 \varphi' - 2 H G_H.$$

En outre, on aura

$$G_H = G \frac{R^2}{H^2},$$

où G représente l'accélération de la gravitation à la surface de la Terre et R le rayon de celle-ci. En désignant par h la hauteur de chute, nous aurons

$$k^2 \omega^2 - \frac{2\mu}{r_0} = (R+h)^2 \omega^2 \cos^2 \varphi' - 2 G \frac{R^2}{R+h}.$$

La trajectoire réelle est une ellipse, si

$$(R+h)^2 \omega^2 \cos^2 \varphi' - 2 G \frac{R^2}{R+h} < 0.$$

De là on obtient la condition

$$h < \sqrt[3]{\frac{2 G R^2}{\omega^2 \cos^2 \varphi'}} - R.$$

En prenant: $R = 6370$ km, $G = 983 \frac{\text{cm}}{\text{sec}^2}$, $\omega = 0{,}0000729 \text{ sec}^{-1}$, nous aurons à l'équateur ($\varphi' = 0$) la condition

$$h < 46765 \text{ km}.$$

A mesure que l'on s'approche du pôle, cette limite tend vers l'infini. Pratiquement la trajectoire réelle est toujours une ellipse.

Nous allons exprimer le paramètre et l'excentricité de la trajectoire par les grandeurs connues. De l'équation (16) on tire

$$p = \frac{H^2 \omega^2 \cos^2 \varphi'}{G_H}, \quad e = \frac{G_H - H \omega^2 \cos^2 \varphi'}{G_H}. \tag{17}$$

Nous allons encore déterminer les demi-diamètres de l'ellipse qui représente la trajectoire réelle. Le paramètre de l'ellipse est exprimé par les demi-diamètres comme suit: $p = \frac{b^2}{a}$. En tenant compte des définitions des excentricités linéaire et numérique: $c^2 = a^2 - b^2$, $e = \frac{c}{a}$ nous aurons:

$$p = \frac{b^2}{a} = \frac{a^2 - c^2}{a} = a(1 - e^2). \tag{18}$$

Donc $a = \frac{p}{1 - e^2}$. En substituant les valeurs obtenues pour p et e, nous obtenons

$$a = \frac{H G_H}{2 G_H - H \omega^2 \cos^2 \varphi'}. \tag{19}$$

De l'équation (18) on tire la formule suivante pour l'autre demi-diamètre: $b = a\sqrt{1 - e^2}$, ou encore

$$b = H \omega \cos \varphi' \sqrt{\frac{H}{2 G_H - H \omega^2 \cos^2 \varphi'}}. \tag{20}$$

Il résulte des formules qui expriment les valeurs des demi-diamètres de la trajectoire elliptique que le grand demi-diamètre tend vers la valeur $\frac{H}{2} = \frac{R + h}{2}$, à mesure que l'on se rapproche du pôle; comme $R + h$ désigne la distance du sommet de l'ellipse, on voit que dans ce cas les foyers de l'ellipse se rapprochent des sommets, l'ellipse devient de plus en plus aplatie et tend vers un segment de droite; ceci résulte aussi de la formule pour le petit demi-diamètre qui tend vers zéro à mesure que l'on se rapproche du pôle.

La latitude géographique φ du lieu d'observation étant donnée, on peut calculer la latitude géocentrique φ' contenue dans les formules précédentes. L'accélération de la gravitation G a la direction du rayon de la Terre qui forme avec le plan de l'équateur l'angle φ'. L'accélération de la pesanteur g a la direction de la verticale qui forme avec le plan de l'équa-

teur l'angle φ. Cette accélération est la résultante des accélérations de la gravitation et de la force centrifuge: $\omega^2 R \cos \varphi'$. Appliquons le théorème des sinus au triangle formé par les vecteurs: $G, g, \omega^2 R \cos \varphi'$:

$$\frac{\omega^2 R \cos \varphi'}{G} = \frac{\sin(\varphi' - \varphi)}{\sin \varphi},$$

d'où l'on tire

$$tg\, \varphi' = tg\, \varphi \left(1 - \frac{\omega^2 R}{G}\right). \tag{21}$$

En transformant l'équation (15) au moyen de la substitution (14), nous obtenons l'équation de la trajectoire en coordonnées rectangulaires

$$\frac{x_1 - c}{a^2} + \frac{y_1}{b^2} = 1. \tag{22}$$

Il en résulte que le foyer de l'ellipse qui forme la trajectoire réelle se trouve au centre de la Terre et l'axe principal est confondu avec le rayon de la Terre qui passe par la position initiale du point matériel.

Un mouvement quelconque sur l'ellipse qui est la trajectoire considérée peut être représenté par les équations:

$$\left\{ \begin{aligned} x_1 - c &= a \cos \Psi, \\ y_1 &= b \sin \Psi, \end{aligned} \right. \tag{23}$$

car, si nous éliminons le paramètre Ψ, qui est une fonction du temps, nous aurons, comme équation de la trajectoire, l'équation (22). L'angle Ψ, qui, pour le moment est une fonction inconnue du temps, sera déterminé de manière que les équations (23) représentent précisément le mouvement considéré. Nous allons, à cet effet, utiliser certains résultats obtenus dans la théorie du mouvement des planètes.

Le rayon vecteur r d'un point matériel qui se meut sur une ellipse sous l'action de la gravitation est déterminé en fonction du temps au moyen d'une fonction u qui résulte de la substitution suivante:

$$a - r = a e \cos u. \tag{24}$$

En intégrant l'équation (11) par rapport au temps, à l'aide de cette substitution, nous aurons

$$nt = u - e \sin u + C'.$$

Le coefficient n est égal à: $n = \frac{1}{a}\sqrt{\frac{\mu}{a}} = \frac{H}{a}\sqrt{\frac{G_H}{a}}$.

En remarquant qu'au moment $t = 0$ on a: $r = H$ et: $u = arc\cos\frac{a-r}{ae}$ nous aurons

$$C' = -\ arc\ cos\frac{a-H}{ae} + e\ sin\ arc\ cos\frac{a-H}{ae}.$$

En substituant les valeurs de a et e, données par (19) et (17), on obtient $C' = -\pi$. L'équation

$$nt + \pi = u - e\ sin\ u \tag{25}$$

est appelée équation de Kepler. C'est une équation transcendante qui peut être résolue au moyen des méthodes qui donnent la solution en fonction du temps sous la forme d'une série trigonométrique. Nous allons brièvement exposer l'une de méthodes qui consiste à appliquer le développement de Lagrange.

Si la fonction de la variable z est définie par l'équation

$$z = x + \alpha f(z),$$

où α est un coefficient inférieur à l'unité, on peut, au moyen du théorème de Lagrange, représenter la fonction z par la série.

$$z = x + \frac{\alpha}{1}f(x) + \frac{\alpha^2}{1.2}\frac{d[f(x)]^2}{dx} + \frac{\alpha^3}{1.2.3}\frac{d^2[f(x)]^3}{dx^2} + \cdots \frac{\alpha^n}{1.2\ldots n}\frac{d^{n-1}[f(x)]^n}{dx^{n-1}} + \cdots$$

Cette série permet d'obtenir la solution de l'équation (25) en substituant: $z = u$, $x = nt + \pi$, $\alpha = e$, $f(x) = sin\ (nt + \pi) = -\ sin\ nt$,

$$\begin{aligned} u = nt + \pi - e\ sin\ nt + \frac{e^2}{2}\ sin\ 2\ nt - \frac{e^3}{2^3}\left(3\ sin\ 3\ nt - sin\ nt\right) + \\ + \frac{e^4}{2.3}\left(2\ sin\ 4\ nt\ -\ sin\ 2\ nt\right) + \cdots \end{aligned} \tag{26}$$

Pour déterminer la fonction Ψ, transformons dans la première des équations (23) la coordonnée x_1 au moyen de l'équation (14):

$$-\ r\ cos\ \Theta - c = a\ cos\ \Psi.$$

De l'équation de la trajectoire (15) il résulte que $r \cos \Theta = \frac{p - r}{e}$.
On aura donc:

$$r - p - ec = ae \cos \Psi.$$

En ajoutant l'équation (24), nous obtenons

$$a - p - ec = ae (\cos \Psi + \cos u).$$

Nous pouvons écrire: $a - p - ec = \frac{a^2}{a} - \frac{b^2}{a} - \frac{c^2}{a} = \frac{a^2 - (b^2 + c^2)}{a} = 0.$

Donc: $\cos \Psi = - \cos u$ d'où il résulte que

$$\Psi = \pi + u,$$

ou, en tenant compte de (26),

$$\Psi = nt + 2\pi - e \sin nt + \frac{e^2}{2} \sin 2\,nt - \frac{e^3}{2^3}\left(3 \sin 3\,nt - \sin nt\right) +$$

$$+ \frac{e^4}{2.3}\left(2 \sin 4\,nt - \sin 2\,nt\right) + \ldots$$ [1].

Les équations (23) déterminent au moyen de la fonction Ψ les coordonnées $x_1\, y_1$ en fonction du temps. Aux deux équations (23) il faut encore ajouter l'équation $z_1 = 0$, qui exprime que le mouvement a lieu dans le plan $x_1\, y_1$. Dans ces trois équations nous remplaçons les coordonnées $x_1\, y_1$ par les coordonnées $x'\, y'\, z'$:

$$c + a \cos \Psi = x' \cos \varphi' + z' \sin \varphi',$$
$$b \sin \Psi = y',$$
$$0 = - x' \sin \varphi' + z' \cos \varphi'.$$

Passons maintenant, par l'intermédiaire des équations (1), du trièdre immobile $x'\, y'\, z'$ au trièdre en rotation $x\, y\, z$:

---

[1]) Cette solution n'a une importance pratique que lorsque l'excentricité e est une fraction très petite. Pourtant, si la hauteur de chute n'est pas considérable, l'excentricité e est un nombre voisin de 1. Dans ce cas, la solution de l'équation de Kepler s'obtiendra au moyen de l'une des méthodes d'approximation

$$\begin{aligned} c + a\cos\Psi &= x\cos\varphi'\cos\omega t - y\cos\varphi'\sin\omega t + z\sin\varphi', \\ b\sin\Psi &= x\sin\omega t + y\cos\omega t, \\ 0 &= -x\sin\varphi'\cos\omega t + y\sin\varphi'\sin\omega t + z\cos\varphi'. \end{aligned}$$

En résolvant ce système d'équations par rapport à $x\ y\ z$, nous obtenons

$$\left\{\begin{aligned} x &= (c + a\cos\Psi)\cos\varphi'\cos\omega t + b\sin\Psi\sin\omega t, \\ y &= -(c + a\cos\Psi)\cos\varphi'\sin\omega t + b\sin\Psi\cos\omega t, \\ z &= (c + a\cos\Psi)\sin\varphi'. \end{aligned}\right. \tag{27}$$

Les équations obtenues représentent le mouvement relatif du point en chute libre, rapporté au système qui tourne avec la Terre avec une vitesse angulaire constante ω. Nous pouvons les considérer aussi comme des équations paramétriques de la trajectoire décrite par le point matériel dans son mouvement relatif (t étant le paramètre).

L'exactitude avec laquelle ces équations représentent le mouvement dépend du degré d'approximation, avec laquelle nous pouvons, dans les conditions données, résoudre l'équation de Kepler qui détermine le paramètre Ψ. Les résultats que nous obtiendrons dans la suite, en éliminant l'angle Ψ des équations du mouvement (27), seront indépendantes de la méthode de résolution de l'équation de Kepler.

Elevons les deux premières équations au carré et ajoutons-les, nous aurons:

$$x^2 + y^2 = (c + a\cos\Psi)^2\cos^2\varphi' + b^2\sin^2\Psi.$$

En outre, il résulte de la troisième équation que

$$c + a\cos\Psi = \frac{z}{\sin\varphi'} \qquad \text{et} \qquad \sin^2\Psi = 1 - \frac{(z - c\sin\varphi')^2}{a^2\sin^2\varphi'}.$$

Nous aurons ainsi

$$x^2 + y^2 + \frac{b^2 - a^2\cos^2\varphi'}{a^2\sin^2\varphi'}z^2 - \frac{2b^2c}{a^2\sin\varphi'}z - \frac{b^4}{a^2} = 0. \tag{28}$$

Cette équation, obtenue par l'élimination du temps t des équations du mouvement, est satisfaite par les coordonnées $x\ y\ z$ du point matériel en chute libre. Elle représente une surface sur laquelle est située la trajectoire. En effectuant une transformation facile de cette équation, nous aurons

$$x^2 + y^2 - \frac{a^2\cos^2\varphi' - b^2}{a^2\sin^2\varphi'}\left(z + \frac{b^2 c\sin\varphi'}{a^2\cos^2\varphi' - b^2}\right)^2 + \frac{b^4\sin^2\varphi'}{a^2\cos^2\varphi' - b^2} = 0.$$

Le caractère de cette surface est déterminé par le signe du coefficient entre parenthèses et de celui du dernier terme. Ces signes dépendent de celui du binôme: $b^2 - a^2 \cos^2 \varphi'$.

Pour déterminer ce signe, nous substituons les valeurs de a et b données par (19) et (20):

$$b^2 - a^2 \cos^2 \varphi' = \frac{H^2 \cos^2 \varphi'}{(2\, G_H - H\, \omega^2 \cos^2 \varphi')^2} (2\, G_H\, H\, \omega^2 - H^2\, \omega^4 \cos^2 \varphi' - G_H{}^2).$$

Le signe de cette expression dépend du polynôme entre parenthèses. En l'égalant à zéro, nous obtenons l'équation

$$2\, G_H\, H\, \omega^2 - H^2\, \omega^4 \cos^2 \varphi' - G_H{}^2 = 0.$$

Or

$$G_H = G \frac{R^2}{H^2}.$$

Nous aurons:

$$2\, G\, R^2\, \omega^2 \cdot H^3 - \omega^4 \cos^2 \varphi' \cdot H^6 - G^2 R^4 = 0. \qquad (29)$$

Les racines de cette équation sont

$$H_1 = \sqrt[3]{\frac{G\, R^2 (1 - \sin \varphi')}{\omega^2 \cos^2 \varphi'}}, \qquad H_2 = \sqrt[3]{\frac{G\, R^2 (1 + \sin \varphi')}{\omega^2 \cos^2 \varphi'}}.$$

En posant dans le membre gauche de l'équation (29) $H = R$, ce qui correspond à une hauteur de chute $h = 0$, nous obtenons l'expression $R^4 (2\, G\, R\, \omega^2 - R^2\, \omega^4 \cos^2 \varphi' - G^2)$, qui est négative pour chaque latitude géocentrique, ce qu'on peut vérifier facilement en remplaçant G, R et ω par leurs valeurs.

La fonction représentée par le membre gauche de l'équation (29) est donc toujours négative jusqu'au point où la variable indépendante H devient égale à la plus petite de ses deux racines positives. Lorsque la hauteur de chute H, comptée à partir du centre de la Terre, est comprise entre les limites

$$R < H < \sqrt[3]{\frac{G\, R^2 (1 - \sin \varphi')}{\omega^2 \cos^2 \varphi'}},$$

l'expression: $b^2 - a^2 \cos^2 \varphi'$ est négative. A l'équateur ($\varphi' = 0$), la limite supérieure est 42180 km, à la latitude géocentrique: $\varphi' = 80^0$ elle atteint 65940 km. Pour les hauteurs de chute qu'on a à considérer dans la pratique.

on aura toujours:

$$b^2 - a^2 \cos^2 \varphi' < 0.$$

Nous pouvons donc poser:

$$A^2 = \frac{b^4 \sin^2 \varphi'}{a^2 \cos^2 \varphi' - b^2}, \quad C^2 = \frac{a^2 b^4 \sin^4 \varphi'}{(a^2 \cos^2 \varphi' - b^2)^2}, \quad Z_0 = \frac{b^2 c \sin \varphi'}{a^2 \cos^2 \varphi' - b^2}.$$

L'équation de la surface aura alors la forme:

$$\frac{(z+Z_0)^2}{C^2} - \frac{x^2}{A^2} - \frac{y^2}{A^2} - 1 = 0. \tag{30}$$

Cette équation représente un hyperboloïde de révolution à deux nappes. dont l'axe de la Terre et le centre est situé à la distance:

$$Z_0 = \frac{b^2 c \sin \varphi'}{a^2 \cos^2 \varphi' - b^2}$$

de l'autre côté du plan de l'équateur, par rapport au lieu d'observation Nous pouvons donc énoncer le théorème suivant:

la trajectoire relative du point matériel en chute libre est située sur un hyperboloïde de révolution à deux nappes.

Cherchons la courbe d'intersection de l'hyperboloïde avec la surface de la Terre. Les deux surfaces étant de révolution autour de l'axe z, la ligne d'intersection est une circonférence dont le plan est perpendiculaire à l'axe z. En coupant l'hyperboloïde (28) par un plan quelconque, perpendiculaire à l'axe des z, on obtient une circonférence dont le rayon est

$$r^2 = \frac{a^2 \cos^2 \varphi' - b^2}{a^2 \sin^2 \varphi'} z^2 + \frac{2 b^2 c}{a^2 \sin \varphi'} z + \frac{b^4}{a^2}.$$

D'une manière analogue, l'intersection de la sphère terrestre sera une circonférence de rayon

$$r^2 = R^2 - z^2,$$

Il existe un plan perpendiculaire à l'axe z qui coupe la Terre et l'hyperboloïde selon la même circonférence: on a alors

$$\frac{a^2 \cos^2 \varphi' - b^2}{a^2 \sin^2 \varphi'} Z^2 + \frac{2 b^2 c}{a^2 \sin \varphi'} Z + \frac{b^4}{a^2} = R^2 - Z^2.$$

Cette équation, que nous pouvons écrire aussi

$$c^2 Z^2 + 2 b^2 c \sin \varphi' . Z + (b^4 - R^2 a^2) \sin^2 \varphi' = 0,$$

détermine la distance Z du plan considéré à celui de l'équateur. Elle est égale à

$$Z = \frac{1}{e} \left(R - p\right) \sin \varphi' .$$

La distance du plan du parallèle correspondant au lieu d'observation à celui de l'équateur est

$$Z' = R \sin \varphi' .$$

Le point de la trajectoire auquel celle-ci coupe la surface de la Terre est situé sur la circonférence considérée. L'expression

$$s' = \frac{Z' - Z}{\cos \varphi'} = \left[R - \frac{1}{e} \left(R - p\right)\right] tg\, \varphi' \tag{31}$$

représente donc la déviation, par rapport à la direction du rayon de la Terre, que subit le point matériel en chute libre. Cette déviation est mesurée dans le plan tangent à la surface de la Terre passant par le lieu d'observation. En introduisant dans l'équation (31) les expressions (17), nous aurons

$$s' = \frac{h}{2} \cdot \frac{\dfrac{\omega^2 H}{G_H} \sin 2 \varphi'}{1 - \dfrac{\omega^2 H}{G_H} \cos^2 \varphi'} . \tag{32}$$

Pour les hauteurs de chute petites par rapport au rayon de la Terre, l'expression $\dfrac{\omega^2 H}{G_H}$ est une fraction très petite. L'expression (32) est donc positive; il en résulte que le point matériel en chute libre dévie vers le sud par rapport à la direction du rayon de la Terre (dans l'hémisphère nord). Cette déviation étant nulle à l'équateur $\left(\varphi' = 0\right)$ et au pôle $\left(\varphi' = \dfrac{\pi}{2}\right)$ et partout ailleurs positive, il y a une certaine latitude géocentrique où elle prend une valeur maximum. On peut déterminer celle-ci en égalant à zéro la dérivée $\dfrac{ds'}{d\varphi}$. Elle est égale à

$$\cos\varphi' = \sqrt{\frac{1}{2 - \frac{\omega^2 H}{G_H}}}. \qquad (33)$$

La valeur de l'expression $\frac{\omega^2 H}{G_H}$ est à peu près constante lorsque le hauteur de chute H, comptée à partir du centre de la Terre, varie de quelques centaines de mètres; elle est égale à 0,00344. En substituant cette valeur dans (33), nous arrivons au résultat que la déviation maximum vers le sud, par rapport au rayon de la Terre, a lieu à la latitude géocentrique $\varphi' = 44°17'$, qui correspond à la latitude géographique $\varphi' = 44° 23'$.

La déviation du corps en chute libre vers le sud par rapport au rayon de la Terre est l'une des propriétés qui caractérisent l'influence du mouvement rotatoire de la Terre sur la chute libre. Car, si la Terre ne tournait pas, la chute libre aurait lieu dans la direction du rayon de la Terre. Pourtant, l'observateur qui étudie la chute libre, aperçoit la déviation par rapport à la direction de la verticale, qu'il détermine directement par l'expérience. Pour obtenir cette déviation, il faut soustraire de l'expression (32) la déviation du fil à plomb, dont la longueur serait égale à la hauteur de chute, mesurée dans le plan tangent à la Terre au lieu d'observation. Le parallélogramme des vecteurs $G, g; \omega^2 H \cos\varphi'$ fait voir que cette déviation est

$$\frac{1}{2} h \frac{\omega^2 R \sin 2\varphi'}{G - \omega^2 R \cos^2\varphi'}$$

Donc la déviation du corps en chute libre par rapport à la verticale est:

$$s = \frac{1}{2} h\, \omega^2 \sin 2\varphi' \left[\frac{H}{G_H\left(1 - \frac{\omega^2 H}{G_H}\cos^2\varphi'\right)} - \frac{R}{G\left(1 - \frac{\omega^2 R}{G}\cos^2\varphi'\right)} \right].$$

En tenant compte de la relation connue entre l'accélération de la gravitation G et celle de la pesanteur g:

$$g = G\left(1 - \frac{\omega^2 R}{G}\cos^2\varphi'\right),$$

et en désignant par g_n l'accération de la pesanteur à la hauteur h, nous obtenons:

$$s = \frac{1}{2} h\, \omega^2 \sin 2\varphi' \left(\frac{H}{g_n} - \frac{R}{g}\right). \qquad (34)$$

On peut constater facilement que la formule obtenue devient identique. pour le cas particulier où la différence entre g_n et g est très petite, à la

formule résultante des théories de chute libre qui considèrent la pesanteur comme constante. En effet. si nous posons: $g_n = g$ et si nous remplaçons la grandeur: $h = H - R$ par l'expression: $\frac{1}{2} gt^2$, nous obtiendrons:

$$s = \frac{1}{8} \omega^2 g t^4 \sin 2\varphi'. \tag{35}$$

La formule précédente fût obtenue pour la première fois par Gauss [1]. Cette formule résulte aussi de la théorie de chute libre de M. A. Denizot [2].

Pour les hauteurs de chute petites les formules (34) et (35), donnent pour la déviation vers le sud des valeurs très petites, n'ayant aucune importance pratique. Il faudrait une hauteur de chute très grande, pour qu'on puisse obtenir d'après la formule (34) une déviation assez considérable par rapport à la verticale. Dans les expériences qu'on a faites la plus grande hauteur de chute a été 158 m [3]. Ceci est une hauteur trop petite pour que la formule (34) puisse donner une valeur mesurable de la déviation vers le sud. Ce résultat est en accord avec les théories de Laplace [4]) et de Gauss [1]), d'après lesquelles la déviation vers le sud pratiquement n'existe pas. Les valeurs de la déviation vers le sud, obtenues par quelques expérimentateurs (Reich: $h = 158{,}5$ m, $s = 5{,}1 \pm 4$ .mm, Benzenberg [5]) $h = 76{,}34$, $s = 3{,}4 \pm 2{,}5$ mm) sont, il est vrai, considérablement plus grandes que celles que la théorie prévoit, mais cette considérablement plus grandes que celles que la théorie prévoit, mais cette déviation est si petite que sa détermination, au moyen des méthodes expérimentales qui ont été appliquées, ne peut être considérée comme absolument exacte.

Je prie M. le Professeur A. Denizot de vouloir bien agréer l'expression de ma gratitude pour les précieux conseils qu'il m'a donnés.

Institut de Physique experimentale de l'Université Poznań.

Manuscrit reçu le 28 juin 1934.

---

1) Gauss, Werke, *V*, 495.

2) A. Denizot, Das Foucaultsche Pendel und die Theorie der relativen Bewegung. Leipzig, 1913.

3) E. Reich, Fallversuche über die Umdrehung der Erde, Freiberg 1832. Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie, *29*, 1833.

4) Laplace, Oeuvres complètes, tome *IV*, Paris, Gauthier-Villars.

5) Benzenberg, Versuche über die Umdrehung der Erde, Dortmund, 1804

Alojzy Kotecki.

Sur la décharge électrique entre électrodes de cuivre en rotation.

O rozładowaniu elektrycznem między wirującemi elektrodami miedzianemi.

Streszczenie.

Badano łuki elektryczne między wirującemi elektrodami z miedzi i glinu. Nie można było utrzymać stałego łuku między wirującemi elektrodami glinowemi, ponieważ powstały tlenek glinu, pokrywający powierzchnię elektrody, jako zły przewodnik, izolował ją.

Stwierdzono, że uczep łuku miedziowego posuwa się na katodzie oraz na anodzie w sposób ciągły lub skokami.

Na obu elektrodach, niezależnie od siebie, uczep łuku pozostawia ślady słabe lub silne. Z wyglądu śladu należy wnioskować, że rozładowanie łukowe może przechodzić w rozładowanie jarzeniowe lub też w różne formy przejściowe, zależnie od rodzaju rozładowania przy elektrodach.

Zdjęte charakterystyki wskazują, że napięcie elektrodowe nie zmienia swej wartości zasadniczo ze zmianą prędkości wirowania; z tego należy wnioskować, że wielkość napięcia płonu, a temsamem prawdopodobnie i wielkość spadku katodowego, nie ulega zmianie ze zmianą formy wyładowania.

Katoda, podobnie jak przy łuku Stolta, w obszarze stosowanych prędkości wirowania elektrod, nie może posiadać na podstawie bilansu energetycznego tak wysokiej temperatury, jakiej wymaga termiczna teorja łuku dla emisji elektronów.

Badania spektroskopowe, wykazujące poza widmem charakterystycznem metalu jeszcze słabe widmo ciągłe, obejmujące wszystkie barwy, podobne do widma zwykłego łuku miedziowego, każą przypuszczać, że na katodzie istnieją miejsca o wysokiej temperaturze.

Dokonane spostrzeżenia zdają się przemawiać za teorją auto-elektrycznego wyzwalania elektronów z katody.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Poznańskiego.

Rękopis otrzymany dn. 28 czerwca 1934.

On distingue en général deux formes différentes de décharges électriques dans les gaz: la décharge luminescente et l'arc. La question se pose de savoir en quoi consiste la forme de décharge que nous appelons arc et quelles sont ses propriétés caractéristiques qui la distinguent de la décharge luminescente. Quoique la réponse à cette question ait semblé il y a peu de temps encore, claire et simple, elle est devenue plus difficile en raison des recherches tout à fait récentes. On considère en général que ce qui distingue l'arc de la décharge luminescente c'est la chute de potentiel cathodique dans l'arc, plus petite que la chute normale dans la décharge luminescente.

Pour expliquer la valeur insignifiante de la chute de potentiel cathodique dans l'arc on a développé une théorie thermique, d'après laquelle la cathode doit être incandescente pour pouvoir émettre la quantité d'électrons, déterminée par la formule de Richardson:

$$i = a\ T^{1/2}\ e^{-b/T},$$

où i désigne l'intensité du courant, T la température absolue, a et b des constantes, $e = 2{,}71828...$ La température élevée de la cathode est entretenue par les ions positifs qui la frappent. La formation des ions positifs exige une chute cathodique d'une valeur telle, que les électrons émis par la cathode puissent acquérir une énergie cinétique, suffisante pour ioniser le gaz et les vapeurs entre les électrodes. La chute cathodique a la valeur de la tension de ionisation. Cette théorie explique plusieurs phénomènes d'une manière satisfaisante.

Il y a pourtant de nombreux phénomènes qui lui échappent, entre autres celui de l'arc entre électrodes en rotation.

En vue d'étudier l'arc électrique entre électrodes en rotation je me suis servi de l'appareil suivant (fig. 1). Deux disques en cuivre, ayant chacun 20 cm de circonférence et 10 mm d'épaisseur, montés sur des axes en acier, forment les électrodes de l'arc. Les axes tournent dans des paliers en laiton. Chacune des électrodes avec sa paire de paliers constitue un

ensemble fixé à une base en fibre; l'une est immobile, l'autre peut être déplacée sur des rails au moyen d'une vis micrométrique; la distance des électrodes peut ainsi être réglée à $^1/_{100}$ mm près. Chaque axe porte en outre un anneau en laiton ou en fibre avec une rainure, servant à faire tourner les électrodes. Elles peuvent tourner dans le même sens ou dans les sens inverses, selon la disposition du ressort de transmission.

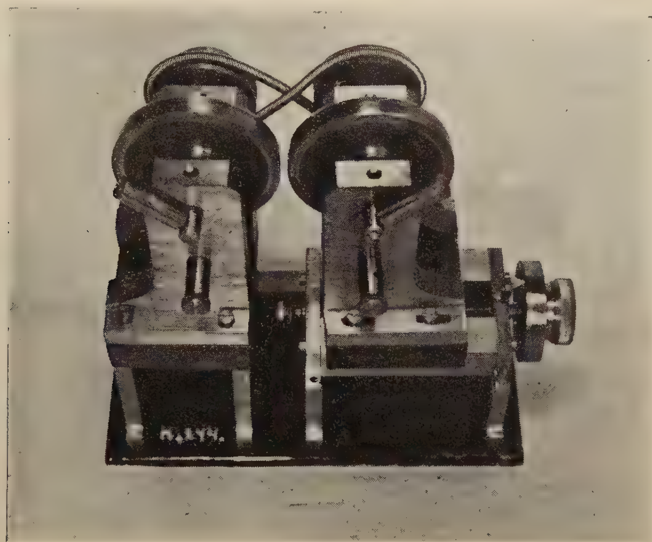


Fig. 1.

Les électrodes étaient mises en mouvement au moyen d'un moteur à courant continu, lié à l'une des électrodes par une courroie de transmission. Selon l'intensité du courant, je pouvais régler le nombre de tours des électrodes qu'indiquait un tachymètre monté sur l'axe. La vitesse linéaire de la circonférence des électrodes tournantes variait de 20 à 100 cm/sec.

Le réseau de ville fournissait, pour entretenir l'arc, le courant nécessaire, de 220 ou 440 volts; il était amené aux électrodes au moyen de balais visibles dans la figure. On allumait l'arc en mettant les électrodes en court-circuit au moyen d'un fil de cuivre ou au moyen d'une étincelle électrique produite par une machine de Wimshurst ou une bobine de Ruhmkorff.

La tension entre les électrodes variait de 25 à 60 volts, selon la vitesse de rotation et l'intensité du courant que je faisais varier de 2 à 15 ampères.

Quand l'intensité du courant était considérable, les électrodes s'usaient rapidement, leur surface devenait rugueuse; il fallait les polir souvent à l'émeri. Au moyen d'un dispositif spécial qui servait à polir les électrodes à l'émeri pendant leur marche j'ai réussi à entretenir l'arc même lorsque la vitesse dépassait 10 m/sec.

L'appareil qui vient d'être décrit permet de remplacer facilement les électrodes de cuivre par d'autres.

En me servant de cet appareil j'ai étudié l'arc électrique jaillissant entre des électrodes de cuivre et d'aluminium; les électrodes tournaient dans tout les sens possibles dans l'air.

Je n'ai pourtant pas pu obtenir d'arc entre électrodes d'aluminium tournantes, pas même lorsque seulement l'une des électrodes était en aluminium. Chaque fois l'électrode en aluminium entraînait le point d'amorçage de l'arc, de sorte que celui-ci s'allongeait jusqu'à la rupture, par suite de la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium qui isolait l'électrode.

Entre électrodes de cuivre l'arc s'allumait et s'entretenait assez facilement, indépendamment du sens de rotation des électrodes. Lorsque les électrodes tournaient en sens inverses (du haut vers le centre), l'arc s'allongeait, à mesure que la vitesse de rotation augmentait. L'accroissement d'intensité du courant n'allongeait pas l'arc, mais elle augmentait l'intensité de la flamme.

Si les électrodes de cuivre tournent en sens inverses (du bas vers le centre) l'arc s'allonge plus facilement. Le courant d'air et les courants de convection le recourbent plus fortement vers le haut et souvent ils l'interrompent.

L'arc entre électrodes qui tournent dans le même sens se prête mieux pour faire des observations. L'arc jaillit et s'entretient sans difficulté. Le point d'amorçage se déplace facilement à la surface des électrodes, sur la cathode en général plus que sur l'anode, cette dernière entraînant légèrement le point d'amorçage avec elle. Cette observation peut être faite encore mieux, lorsque l'une des électrodes est mobile, l'autre fixe; lorsque la cathode tourne et l'anode est immobile, l'arc est plus constant; dans le cas contraire, le point d'amorçage est plus facilement entraîné par l'anode, et, par suite, l'arc s'allonge et s'interrompt plus souvent.

Afin d'obtenir un arc de longueur minimum, pour une distance donnée des électrodes, il faut, en tenant compte des courants de convection, faire tourner celles-ci dans le même sens et de telle manière que l'anode tourne dans le sens inverse de celui du courant de convection. Comme je l'ai dit, ce sens de rotation des électrodes est le plus favorable pour les observations; pourtant, même dans ce cas, le courant de convection ne

suffit pas toujours à équilibrer la force qui entraîne le point d'amorçage avec l'anode.

Quand l'intensité du courant est plus grande l'arc est en général entouré d'une auréole orangé, qui s'agrandit lorsque l'intensité du courant croît. L'auréole est accompagnée d'un son sifflant, dont la hauteur augmente avec la vitesse de rotation des électrodes. L'intensité du courant exerce aussi une influence, peu prononcée pourtant, sur la hauteur du son. Avec l'accroissement de l'intensité du courant la hauteur diminue en général, d'ailleurs relativement peu.

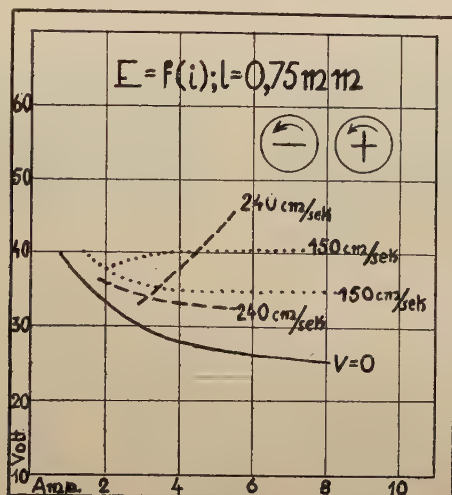


Fig. 2.

La fig. 2 représente les caractéristiques des arcs de cuivre, c'est-à-dire les graphiques de la relation $e = f(i)$, la vitesse de rotation des électrodes étant constante; la distance des électrodes était $l = 0.75$ mm. On sait que la caractéristique de l'arc à électrodes de cuivre immobiles est une courbe qui s'abaisse (courbe continue de la fig. 2). Lorsque la distance des électrodes est petite, l'arc est en général dépourvu d'auréole. Si les électrodes tournent et l'intensité du courant est suffisante, il y a souvent formation d'auréole et alors l'arc s'allonge plus sensiblement. Ensuite la tension de la flamme augmente et elle est toujours plus grande que celle d'un arc sans auréole dans les mêmes conditions.

Il peut arriver que dans les mêmes conditions, c'est-à-dire pour une distance des électrodes et une vitesse de rotation fixes, on obtienne pour

une intensité de courant donnée différentes valeurs de la tension de la flamme. Les caractéristiques de l'arc entre des électrodes en rotation peuvent différer entre elles. Comme exemple on a représenté sur la figure (traits interrompus) les caractéristiques obtenues pour des vitesses des électrodes de 150 cm/sec et de 240 cm/sec. Il est difficile de parler dans ce cas d'une caractéristique de l'arc entre électrodes en rotation.

La fig. 3 représente la tension de flamme en fonction de la vitesse de rotation des électrodes; l'intensité du courant était constante (i=2,5 amp.). de même que la distance des électrodes (l = 0,75 mm). Les électrodes tournaient dans le sens indiqué sur la figure. On voit que la tension de

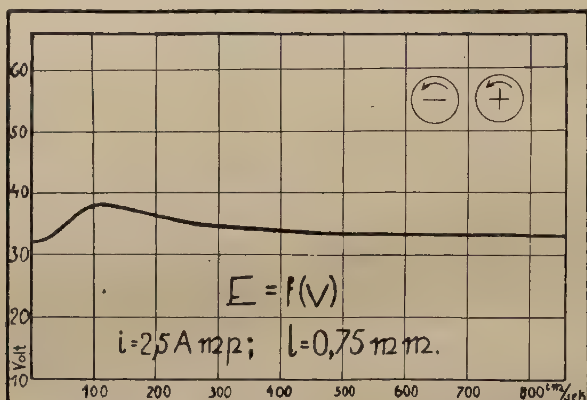


Fig. 3.

flamme croît avec la vitesse linéaire de la circonférence des électrodes jusqu'à une valeur maximum (120 cm/sec); ensuite elle diminue lentement et prend, à 800 cm/sec, une valeur presque égale à la tension de l'arc entre électrodes immobiles.

Les valeurs susdites de la tension de flamme varient, parce que l'arc s'allonge d'abord avec la vitesse, ensuite il se raccourcit et sa longueur devient minimum. Cela s'explique par le fait que lorsque la vitesse est moindre l'arc chauffe les électrodes aux points d'amorçage plus intensivement, par suite. il est plus fortement entraîné par les électrodes et doit s'allonger.

Le point d'amorçage de l'anode est moins mobile que celui de la cathode. Cependant, lorsque la vitesse est considérable, le point d'amorçage de l'anode est plus mobile et ne reste pas aussi bien en place à la surface de l'électrode que lorsque la vitesse est moindre. Les points d'amor-

çage se placent de manière que l'arc ait une longueur minimum. Cependant quand la vitesse est grande, l'arc s'interrompt, selon que la surface des électrodes est plus ou moins pure et lisse; il s'éteint lorsque son point d'amorçage est entraîné, par suite des impuretés, soit par l'anode, soit par la cathode.

En observant la surface des électrodes tournantes, on aperçoit que les endroits des points d'amorçage de l'arc sont plus ou moins usés; ils ont un aspect rouge-foncé sur un fond bleuâtre (fig. 4, photographie de la cathode). Ces traces se forment par suite de la fusion du métal ou de son oxyde pulvérisés. Si l'intensité du courant augmente, les traces aux endroits fortement usés deviennent plus nombreuses.



Fig. 4.

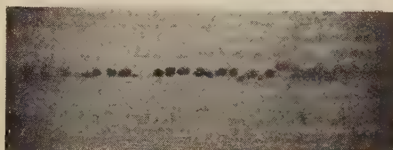


Fig. 5.

L'aspect des traces sur les électrodes fait supposer que l'arc peut prendre la forme d'une décharge luminescente ou celle de différentes formes intermédiaires, selon le genre de la décharge à chacune des électrodes.

Les traces à la surface des électrodes montrent que le point d'amorçage de l'arc se déplace sur la cathode et sur l'anode, d'une manière continue ou discontinue. Lorsque les intensités du courant sont assez grandes les électrodes portent une trace généralement continue et assez fortement usée; les intensités étant plus faibles, on a à la surface des électrodes des traces nettes en forme de points isolés (fig. 5); le point d'amorçage se déplace alors par sauts. Si l'intensité du courant est faible et la vitesse de rotation des électrodes grande, les traces sur l'anode et la cathode sont moins usées.

Quand les intensités du courant sont petites, l'aiguille du voltmètre oscille, probablement parce que l'arc luminescent ordinaire prend la forme d'un arc qui se forme, lorsque la trace anodique se compose totalement ou partiellement, de points auxquels la pulvérisation est intense. Les oscillations de la tension peuvent résulter aussi d'une variation de la longueur de l'arc, par suite du déplacement discontinu du point d'amorçage sur les électrodes. Les différentes formes de décharge à la cathode ont aussi une influence sur la tension de flamme. En général, le voltmètre n'oscille pas lorsque l'intensité du courant est petite et la vitesse de rotation grande;

dans ce cas la surface des électrodes présente des traces continues et moins usées. De même, il n'y a pas d'oscillations lorsque l'intensité du courant est considérable; le point d'amorçage laisse alors des traces continues et plus usées.

En observant l'arc électrique entre des électrodes en rotation on aperçoit, surtout lorsque l'intensité du courant est faible, une lumière bleu-rougeâtre dont resplendit la plus grande partie de la flamme (à partir de l'anode); près de la cathode se trouve une zone lumineuse de couleur jaune-verdâtre. Le spectre de l'arc entre des électrodes en rotation est le spectre caractéristique du métal des électrodes; en outre, on peut observer un faible spectre continu qui devient plus intense dans la partie de l'arc plus rapprochée des électrodes; il ressemble au spectre de l'arc ordinaire de cuivre. Comme l'intensité du spectre continu augmente avec celle du courant et les traces plus usées à la surface des électrodes deviennent plus nombreuses, il faut supposer que ce sont les points d'amorçage de l'arc qui produisent le spectre continu.

Je n'ai pas étudié la température de la cathode tournante, car on a là probablement les mêmes phénomènes qu'à la cathode de l'arc tournant dans un champ magnétique [1]), phénomènes qui sont déjà connus.

De nombreuses raisons, entre autres le bilan énergétique, semblent indiquer que dans l'arc rotatif, et aussi dans l'arc entre électrodes tournantes, les points d'amorçage sur la cathode ne peuvent avoir la température élevée qu'exige la théorie de l'émission. On peut admettre une température de 100° *C*, calculée par M. Seeliger [2]).

M. Günther-Schulze [3]) arrive pourtant à la conclusion que le point d'amorçage cathodique a une température suffisamment élevée pour émettre des électrons. Diverses circonstances semblent confirmer cette conclusion, entre autres le spectre continu, mentionné plus haut, qui est plus intense dans la zone de la cathode.

D'ailleurs tout ce domaine présente de grandes difficultés; la cathode doit avoir une température élevée pour pouvoir émettre un spectre continu; d'autre part, le calcul du bilan énergétique lui attribue une température de 100—300° *C*, tout à fait insuffisante pour provoquer une émission thermoélectronique sur la cathode.

L' hypothèse [4]) de l'émission autoélectrique des électrons nous four-

---

[1]) Stolt, Über den im radialen Magnetfeld rotierenden Bogen. Upsala, 1925.

[2]) Seeliger, Phys. ZS. *27*, 22, 1926.

[3]) Günther-Schulze, Zeitschr. f. Phys., *28*, 325, 1924.

[4]) Handbuch d. Experimentalphysik, *13*, 3, 606. Langmuir, Gen. Electr. Rev. *26*, 731, 1923. Compton and Voorhis, Proc. Nat. Acad. Amer. Sc. *13*, 336, 1927.

nit une solution possible de cette question. Dans les décharges mentionnées, la chute de potentiel cathodique (concentrée sur une distance moindre que le chemin libre moyen de l'électron) produit par sa valeur un champ électrique qui doit suffir à provoquer une émission autoélectrique d'électrons. Pendant l'émission des électrons en certains points de la cathode la température s'élève considérablement et ces points émettent un spectre continu. Avec l'augmentation de l'intensité du courant les points à température élevée deviennent plus nombreux, et c'est ainsi que le rayonnement correspondant au spectre continu devient plus intense. Ces températures élevées baissent rapidement à cause des pertes de chaleur par conduction, et le point d'amorçage de l'arc atteint une certaine température moyenne.

M. Schmick[1]) suppose que la formation de ces points à température élevée et la valeur de celle-ci ne dépendent pas de la densité du courant ni de l'état de la surface, alors que l'abaissement de la température élevée et l'établissement d'un niveau moyen en dépendent.

Les différences entre la décharge luminescente, l'arc rotatif ou l'arc entre électrodes tournantes et l'arc ordinaire s'expliquent par la densité des points à température élevée et par le niveau moyen de la température qu'atteint le point d'amorçage à la cathode.

Les trois formes de décharge peuvent être définies de la manière suivante:

1) la décharge luminescente est caractérisée par une faible densité de points à température élevée et un bas niveau moyen de la température,

2) l'arc rotatif et l'arc entre électrodes tournantes sont caractérisés par une densité considérable de points à température élevée et par un niveau moyen bas de la température,

3) l'arc ordinaire correspond à une densité considérable de points à température élevée et un haut niveau moyen de la température au point d'amorçage de la cathode.

Résumé.

On a observé l'arc électrique entre électrodes tournantes en cuivre et en aluminium. On a réussi à obtenir un arc entre électrodes de cuivre. Il fut impossible d'obtenir un arc constant entre électrodes tournantes en aluminium, par suite de la formation d'une couche d'oxyde de ce métal re-

---

1) Schmick, Handbuch d. Experimentalphysik, *13*, 3, 608.

couvrant la surface des électrodes et qui, mauvais conducteur, a empêché le passage du courant.

On a constaté que le point d'amorçage de l'arc se déplace sur la cathode et sur l'anode d'une manière continue ou par sauts.

Sur les électrodes, indépendamment l'une de l'autre, on a des traces auxquelles la surface est plus ou moins usée. Il faut conclure d'après leur aspect que l'arc peut prendre la forme d'une décharge luminescente ou différentes formes intermédiaires, selon la forme de la décharge sur chacune des électrodes.

Les caractéristiques obtenues montrent que la tension des électrodes ne change en général pas sa valeur, avec la vitesse de rotation; on peut en conclure que la valeur de la tension de flamme et, par suite, probablement aussi celle de la chute de potentiel cathodique ne changent pas avec la forme de la décharge.

Dans l'intervalle des vitesses de rotation observées, de même que dans l'arc de S t o l t, la cathode ne peut avoir, d'après le bilan énergétique, la température élevée qu'exige la théorie thermique de l'arc pour l'émission d'électrons.

L'observation spectroscopique, d'après laquelle on a, outre le spectre caractéristique du métal, encore un faible spectre continu comprenant toutes les couleurs et semblable à celui de l'arc ordinaire de cuivre, permet de conclure que sur la cathode il y a des points à température élevée.

Les observations qui ont été faites semblent pouvoir être expliquées par la théorie de l'émission autoélectrique d'électrons par la cathode. Pendant l'expulsion d'électrons de la cathode par le champ électrique intense dû à la chute cathodique la température de certains points devient très élevée; ces points émettent un spectre continu. Cette température élevée baisse rapidement à la suite de pertes de chaleur par conduction, et le point d'amorçage de l'arc atteint une température moyenne, évaluée à 100° C par M. S e e l i g e r.

Le travail présent a été exécuté à l'Institut de Physique expérimentale de l'Université de Poznań. Je prie le directeur de cet Institut, M. le Professeur Dr. A. D e n i z o t, d'agréer l'expression de ma cordiale gratitude pour les précieux conseils qu'il m'a donnés.

Manuscrit reçu le 28 juin 1934.

Mikołaj Szulc.

Théorie de la réfraction dans un prisme hors de la section principale.

Teorja przejścia promieni w pryzmacie poza płaszczyzną przecięcia głównego.

Streszczenie.

Dotychczasowe teorje przejścia skośnego promieni przez pryzmat oparte są na prawach Bravais. Prawa te wyrażają jedynie związki pomiędzy nachyleniami kierunków promieni względem płaszczyzny przecięcia głównego, nie dają natomiast ich rozmieszczenia przestrzennego. Wprowadzenie spółczynnika załamania zależnego od kąta nachylenia Θ promienia padającego względem płaszczyzny przecięcia głównego we wzorze (1) nie wydaje się być dostatecznie uzasadnione.

Opracowano teorję ogólniejszą przejścia skośnego przez pryzmat i otrzymano wzór ogólny (15), pozwalający określić jednoznacznie położenie przestrzenne rozpatrywanego promienia w przypadku najogólniejszym, t. j. dla 3 różnych graniczących ze sobą ośrodków optycznych i dla wielokrotnych odbić wewnętrznych w pryzmacie.

Otrzymane wzory można stosować także w przypadku układów optycznych pryzmatów i zwierciadeł, dowolnie umieszczonych w przestrzeni.

Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Poznańskiego.

Rękopis otrzymany dnia 3 lipca 1934.

Le passage d'un rayon dans la section principale d'un prisme a été étudié par divers auteurs [1]).

La théorie de la réfraction par un prisme en dehors de la section principale a été faite par Bravais [2]) et d'autres physiciens. Ces auteurs ont supposé que l'indice de réfraction est une fonction de l'angle Θ formé par le rayon incident avec la section principale du prisme:

$$n_{0\Theta} = \sqrt{n^2 + (n^2 - 1)\, tg^2\, \Theta}\,. \qquad (1)$$

Cette hypothèse paraît peu fondée, car la valeur de *l'indice de réfraction* doit être considérée comme constante pour une substance donnée du prisme.

1) Nous avons établi une théorie du fait en employant les lois de Descartes sans introduire d'autres hypothèses.

La direction du rayon incident par rapport à la surface du prisme peut être définie par deux angles: l'angle d'incidence α et l'azimut δ; δ est l'angle formé par le plan de la section principale et le plan d'incidence.

Considérons un prisme formé d'un milieu optique dont l'indice de réfraction est n_2, disposé entre deux milieux dont les indices de réfraction sont n_1 et n_3. Pour faire le calcul nous allons suivre le raisonnement commencé par Galle [3]). Supposons que le prisme se trouve au centre d'une sphère. Nous faisons passer toutes les directions des rayons et des normales par le centre de cette sphère. La normale à la première face du prisme passe par le point N_1 (voir la figure), la normale à l'autre face par le point N_2. Ces deux normales définissent la section principale du prisme et la trace de ce plan est marquée sur la figure par $P_G N_1 N_2$. L'angle du prisme est representé sur le grand cercle P_G par l'arc $N_1 N_2$. Le rayon incident est indiqué par S_1 sur la surface de la sphère. La direction du rayon passant par le prisme coupe l'hémisphère au-dessus de la figure au point S L'angle d'incidence à l'intérieur du prisme sur sa deuxième face P'' est représenté par l'arc $N_2 S = \beta_2$. L'inclinaison du plan déterminée par le rayon

---

[1]) Voir à ce sujet: Handbuch der Physik, *XVIII*, 225—254 et 623—720; Handbuch der Experimentalphysik, *XX*, 183—221. Czapski S. Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente, Leipzig, 1924.

[2]) Bravais C., C. R., *24*, 962, 1847. Laville, Journ. de Phys., *2*, 62, 1921.

[3]) Galle, Ann. d. Phys., *49*, 241, 1840; Viola, ZS. f. Kryst., *32*, 545, 1900; Viola, ZS. f. Kryst., *43*, 210, 1907.

émergent et la normale N_2 à la seconde face, forme avec le plan de la section principale l'azimut δ_2.

La direction du rayon qui émerge par la seconde face du prisme est marquée sur la figure par S_2 sur la sphère considérée. Ce rayon forme avec la normale à la deuxième face l'angle α_2 ($\alpha_2 = \text{arc } N_2S_2$).

Fig. 1.

Le triangle sphérique N_1N_2S donne.

$$\cos\beta_2 = \cos\beta_1 \cos\varphi + \sin\beta_1 \sin\varphi \cos\delta_1 , \tag{2}$$

$$\cos\delta_2 = \frac{\cos\beta_1 \sin\varphi - \sin\beta_1 \cos\varphi \cos\delta_1}{\sin\beta_2} , \tag{3}$$

$$\cos\eta_{1,2} = \frac{\sin\beta_1 \cos\varphi - \cos\beta_1 \sin\varphi \cos\delta_1}{\sin\beta_2} . \tag{4}$$

η_{12} est l'angle formé par le plan d'incidence P_1. et le plan d'émergence du rayon P_2.

La loi des sinus est exprimée par:

$$\frac{\sin\beta_1}{\sin\delta_2}=\frac{\sin\beta_2}{\sin\delta_1}=\frac{\sin\varphi}{\sin\eta_{1,2}}. \tag{5}$$

Nous appliquòns encore les lois de Descartes:

$$n_1\sin\alpha_1=n_2\sin\beta_1, \tag{6}$$

$$n_3\sin\alpha_2=n_2\sin\beta_2. \tag{7}$$

Différencions (2) par rapport à β_1; nous obtenons pour $\delta_1=\text{const.}$

$$\frac{d\beta_2}{d\beta_1}=\cos\eta_{1,2}. \tag{8}$$

Des équations (5), (6) et (7) on déduit les relations suivantes pour les éléments de la réfraction:

$$\sin\beta_1\sin\delta_1=\sin\beta_2\sin\delta_2, \tag{9}$$

$$n_1\sin\alpha_1\sin\delta_1=n_3\sin\alpha_2\sin\delta_2. \tag{9'}$$

En posant:

$$\omega=\sin\beta_1\sin\delta_1=\sin\beta_2\sin\delta_2,$$

$$\omega_1=\sin\alpha_1\sin\delta_1,$$

$$\omega_2=\sin\alpha_2\sin\delta_2,$$

on trouve:

$$\omega_1 n_1=\omega n_2=\omega_2 n_3. \tag{10}$$

Lorsque $n_1=n_3$ nous avons la relation:

$$\sin\alpha_1\sin\delta_1=\sin\alpha_2\sin\delta_2; \tag{11}$$

on peut exprimer cette relation pour le rayon consideré comme suit: „le produit du sinus de l'angle d'incidence où d'émergence par le sinus de l'azimut correspondant a une valeur constante, indépendante de l'angle du prisme".

2) On peut appliquer le raisonnement précédent aux rayons réfléchis sur les faces à l'intérieur du prisme. L'angle d'incidence sur la première face P' du rayon S' réfléchi par là seconde face est β'_3 et son azimut

est δ'_3. En faisant la même construction qu'auparavant, (voir la figure) nous obtenons sur la surface de l'hémisphère supérieure un triangle sphérique, dont les éléments β'_3 et δ'_3 peuvent être calculés au moyen de β_2 et δ_2. On trouve à l'aide des formules (2) — (5) que les éléments de l'incidence de ce rayon sont les mêmes que si le rayon S passait par un prisme dont l'angle φ aurait le valeur double.

En répétant le même raisonnement pour k réflexions intérieures nous obtenons les expressions pour les éléments β et δ de l'incidence d'ordre k, après k réflexions:

$$\cos \beta^{(k)}_{k+2} = \cos \beta_1 \cos [(k+1)\varphi] + \sin \beta_1 \sin [(k+1)\varphi] \cos \delta_1 , \quad (12)$$

$$\cos \delta^{(k)}_{k+2} = \frac{\cos \beta_1 \sin [(k+1)\varphi] - \sin \beta_1 \cos [(k+1)\varphi] \cos \delta_1}{\sin \beta^{(k)}_{k+2}} , \quad (13)$$

$$\sin \beta_1 \sin \delta_1 = \sin \beta^{(k)}_{k+2} \cdot \sin \delta^{(k)}_{k+2} = \omega . \quad (14)$$

Les lois de Descartes généralisées sont:

$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \beta_1 ,$$

$$n_3 \sin \alpha^{(k)}_{k+2} = n_2 \sin \beta^{(k)}_{k+2} .$$

En éliminant les angles β_1 et $\beta^{(k)}_{k+2}$ nous obtenons l'équation:

$$n_2^2 = \frac{n_1^2 \sin^2\alpha_1 \cos^2\delta_1 + 2 n_1 n_3 \sin\alpha_1 \sin\alpha^{(k)}_{k+2} \cos\delta_1 \cos\delta^{(k)}_{k+2} \cos[(k+1)\varphi] + n_3^2 \sin^2\alpha^{(k)}_{k+2} \cos^2\delta^{(k)}_{k+2}}{\sin^2 [(k+1)\varphi]} + \omega_1^2 \cdot n_1^2 \quad (15)$$

où

$$\omega_1 \cdot n_1 = \omega^{(k)}_{k+2} n_3 .$$

3) Nous avons sous cette forme la formule la plus générale pour la réfraction par un prisme et qui peut être appliquée à divers cas particuliers.

a) Supposons $\varphi = 0$. Nous appliquons alors la formule (15) à une lame transparente à faces parallèles. On a alors:

$$\delta^{(k)}_{k+2} = \pi - \delta_1 ,$$

$$n_1 \sin \alpha_1 = n_3 \sin \alpha^{(k)}_{k+2} , \quad (16)$$

où $n_3 = n_1$, si $k = 1, 3, 5 \ldots$

b) En posant $k=0$ (les rayons passent par le prisme sans réflexions intérieures), nous obtenons la formule générale de la réfraction en dehors de la section principale du prisme:

$$n_2^2 = \frac{n_1^2 sin^2\alpha_1 cos^2\delta_1 + 2n_1 n_3 sin\alpha_1 sin\alpha_2 cos\delta_1 cos\delta_2 cos\varphi + n_3^2 sin^2\alpha_2 cos^2\delta_2}{sin^2\varphi} + \omega_1^2 n_1^2 \quad (17)$$ [1]

$$\omega_1 n_1 = \omega_2 n_3$$

c) Lorsque $\begin{matrix}\delta_1=0\\ \delta_1=\pi\end{matrix}$, nous obtenons une formule qui s'applique à la réfraction dans la section principale du prisme:

$$n_2^2 = \frac{n_1^2 sin^2\alpha_1 \pm 2n_1 n_3 sin\alpha_1 sin\alpha_2 cos\varphi + n_3^2 sin^2\alpha_2}{sin^2\varphi}. \quad (18)$$

Cette formule est symétrique par rapport aux éléments d'incidence de l'équation employée jusqu'à présent, à savoir (loc. cit.):

$$n_3 sin\alpha_2 = sin\varphi\sqrt{n_2^2 - n_1^2 sin^2\alpha_1} - n_1 cos\varphi sin\alpha_1 .$$

d) Lorque les indices n_1, n_2, n_3 sont égaux, on tire de la formule (15) la formule pour la réflexion des rayons par un système de deux miroirs:

$$sin^2[(k+1)\varphi]\{1-\omega^2\} = sin^2\alpha_1 cos^2\delta_1 + 2 sin\alpha_1 sin\alpha^{(k)}_{k+2} cos\delta_1 cos\delta^{(k)}_{k+2} cos[(k+1)\varphi] +$$
$$+ sin^2\alpha^{(k)}_{k+2} cos^2\delta^{(k)}_{k+2}, \quad (19)$$

$$\omega_1 = \omega = \omega_2 .$$

On en déduit des formules analogues pour des cas particuliers de réflexion:

a') $\varphi=0$; $\delta^{(k)}_{k+2} = \pi - \delta_1$; $\alpha_1 = \alpha^{(k)}_{k+2}$,

b') $k=0$; $sin^2\varphi(1-\omega^2) = sin^2\alpha_1 cos^2\delta_1 + 2 sin\alpha_1 sin\alpha_2 cos\delta_1 cos\delta_2 cos\varphi +$
$+ sin^2\alpha_2 cos^2\delta_2$,

c') $\begin{matrix}\delta_1=0;\\ \delta_1=\pi;\end{matrix}$ $sin^2\varphi = sin^2\alpha_1 \pm 2 sin\alpha_1 sin\alpha_2 cos\varphi + sin^2\alpha_2$,

---

[1] Cette formule peut être facilement obtenue à l'aide du raisonnement de M. Laville *(loc. cit.)*.

d'où

$$\alpha_2 \pm \alpha_1 = \varphi .$$

En appliquant les équations obtenues dans notre théorie on peut résoudre tous les problèmes de réfraction où de réflexion pour des systèmes de plusieurs prismes et miroirs disposés d'une façon quelconque dans l'espace.

Institut de Physique théorique de l'Université de Poznań.

Manuscrit reçu le 3-e juillet 1934.

B. Milianczuk.

Die Intensitäten der „erzwungenen“ Dipollinien.

Natężenia „wymuszonych” prążków dipolowych.

Streszczenie.

Wychodząc z teorji Diraca wyliczono ogólne wyrażenia na wymuszone momenty dipolowe dla przejść $j \to j$, $j \to j-1$, $j \to j-2$. Stosunki polaryzacyjne w zjawisku Zeemana wymuszonych prążków dipolowych są następujące. W zjawisku poprzecznem występują składowe $m \to m \pm 2$ spolaryzowane prostopadle do kierunku pola magnetycznego, pozostałe zaś składowe ($m \to m$ i $m \to m \pm 1$) są częściowo spolaryzowane. W zjawisku podłużnem składowe $m \to m \pm 1$ i $m \to m \pm 2$ są spolaryzowane kołowo, podczas gdy składowe $m \to m$ są spolaryzowane częściowo. W dalszym ciągu wyliczono ogólne wyrażenia na natężenia składowych Zeemana oraz całkowite natężenie prążków nierozszczepionych.

Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu J. K. Lwów.

Rękopis otrzymany dn. 9 lipca 1934.

Die Intensitäten der durch das elektrische Feld „erzwungenen“ Linien wurden theoretisch zuerst von Pauli[1]) behandelt. Insbesondere hat Pauli gezeigt, dass die Intensität der durch „schwache“ elektrische Felder erzwungenen Linien dem Quadrat der Feldstärke proportional ist. Die Theorie von Pauli wurde durch experimentelle Untersuchungen von

[1]) W. Pauli, Math.-Phys. Mitt. d. dän. Ges. d. Wiss. 7, Nr. 3, 1925.

Hansen, Takamine und Werner[1]) und von Devey[2]) bestätigt. Foster[3]) hat wellenmechanisch die Intensitäten einiger erzwungenen Linien im *He*-Spektrum berechnet und experimentell untersucht. In jüngster Zeit wandte Sambursky[4]) die Theorie von Pauli auf die durch intermolekulare Felder erzwungenen Linien an. Insbesondere hat er mittels Intensitätsmessungen gezeigt, dass für die erzwungenen Dipollinien die Summenregeln im allgemeinen nicht erfült sind.

Im folgenden werden die Intensitätsformeln angegeben, die den Formeln für spontane Strahlung analog sind und eine allgemeine Diskussion ermöglichen. Die Intensität wird als die Summe der Intensitäten der Zeemankomponenten aufgefasst. Wir werden nur den Fall des Einelektronensystems und des „schwachen" elektrischen Feldes behandeln. Die Näherung ist in meisten in Betracht kommenden Fällen, insbesondere im Falle eines intermolekularen Feldes, hinreichend.

I. Das alkaliähnliches Atom befinde sich in einem homogenen elektrischen Felde $\mathfrak{F}$ mit den Komponenten F_x, F_y, F_z. Die Diracsche Gleichung schreiben wir in der Form:

$$\left\{\alpha_1 \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{\hbar c}\left[\alpha_4 (E-V) + E_0\right]\right\} \psi = \frac{\varepsilon}{\hbar c} (\mathfrak{F}\mathfrak{r})\, \alpha_4\, \psi. \quad (1)$$

Dabei bezeichnet $E_0 = \mu c^2$ die Ruhenergie des Elektrons, μ und ε die Masse und die Ladung des Elektrons und $\mathfrak{r}$ den Radiusvektor. Mit Hilfe der Störungsrechnung findet man die angenäherte Lösung der Gl. (1):

$$\psi = \psi^k + \frac{\varepsilon}{2}(F_x + i F_y) \sum_i{}' \frac{(x - iy)'_{k\to i}}{E(k) - E(i)} \psi^i +$$
$$+ \frac{\varepsilon}{2}(F_x - i F_y) \sum_i{}' \frac{(x + iy)'_{k\to i}}{E(k) - E(i)} \psi^i + \varepsilon F_z \sum_i{}' \frac{(z)'_{k\to i}}{E(k) - E(i)}, \quad (2)$$

worin ψ_k, ψ_i die Eigenfunktion und $E(k)$, $E(i)$ die Eigenwerte des ungestörten Problems bezeichnen.

---

[1]) H. M. Hansen, T. Takamine und S. Werner, Math.-Phys. Mitt. d. Kopenh. Akad. Bd. *5*, 3, 1923. — T. Takamine u. S. Werner, Naturwiss. *14*, 47, 1926.

[2]) J. M. Devey, Phys. Rev. *28*, 1108, 1926.

[3]) J. S. Foster, Phys. Rev. *23*, 667, 1924; Proc. Roy. Soc. *114*, 47, 1927.

[4]) S. Sambursky, ZS. f. Phys. *68*, 774, 1931.

Daraus ergeben sich die Dipolmomente, die einem Übergang $k \to k'$ entsprechen:

$$q_{k\to k'} = q'_{k\to k'} + \frac{\varepsilon}{2}(F_x - i F_y) \sum_i{}' \frac{(x - iy)'_{k\to i}}{E(k) - E(i)} q'_{i\to k'} +$$
$$+ \frac{\varepsilon}{2}(F_x + i F_y) \sum_i{}' \frac{(x + iy)'_{k\to i}}{E(k) - E(i)} q'_{i\to k'} + \varepsilon F_z \sum_i{}' \frac{(z)'_{k\to i}}{E(k) - E(i)} q'_{i\to k'} +$$
$$+ \frac{\varepsilon}{2}(F_x + iF_y) \sum_i{}' \frac{(x - iy)'_{k'\to i}}{E(k') - E(i)} q'_{k\to i} + \frac{\varepsilon}{2}(F_x - iF_y) \sum_i{}' \frac{(x + iy)'_{i'\to k}}{E(k') - E(i)} q'_{k\to i} +$$
$$+ \varepsilon F_z \sum_i{}' \frac{(z)'_{k'\to i}}{E(k') - E(i)} q'_{k\to i}, \tag{3}$$

worin $q = x \pm iy, z$ ist und $q'_{i\to k'}$, $(x \pm iy)'_{k\to i}$ u. s. f. die den ungestörten Übergängen entsprechenden Dipolmomente bezeichnen.

Ist der Übergang $k \to k'$ dipolmässig „verboten", so wird $q'_{k\to k'} = 0$.

Die nach der Diracschen Theorie für die einzelnen Übergänge $n, l, j, m \to n_1, l_1, j_1, m_1$. berechneten Dipolmomente sind durch:

$$\begin{array}{lll}
j \to j: & (x \pm iy)'^{\,n,l,j,m}_{\,n_1,l_1,j,m\mp 1} & = \alpha^{\,n,l,j,}_{\,n_1,l_1,j,} \sqrt{(j \pm m)(j \pm m + 1)}, \\
 & z^{\,n,l,j,m}_{\,n_1,l_1,j,m} & = \alpha^{\,n,l,j}_{\,n_1,l_1,j}\, m \\
j \to j-1: & (x \pm iy)'^{\,n,l,j,m}_{\,n_1,l_1,j-1,m\mp 1} & = \mp \alpha^{\,n,l,j}_{\,n_1,l_1,j-1} \sqrt{(j \pm m)(j \pm m - 1)}, \\
 & (z)'^{\,n,l,j,m}_{\,n_1,l_1,j-1,m} & = \alpha^{\,n,l,j}_{\,n_1,l_1,j-1} \sqrt{j^2 - m^2}, \\
j \to j+1: & (x \pm iy)'^{\,n,l,j,m}_{\,n_1,l_1,j+1,m\mp 1} & = \pm \alpha^{\,n,l,j}_{\,n_1,l_1,j+1} \sqrt{(j \mp m + 1)(j \mp m + 2)} \\
 & (z)'^{\,n,l,j,m}_{\,n_1,l_1,j+1,m} & = \alpha^{\,n,l,j}_{\,n_1,l_1,j+1} \sqrt{(j+1)^2 - m^2},
\end{array} \tag{4}$$

gegeben [1]).

Aus (3) und (4) erhält man ohne weiteres die Auswahlregeln. Im Falle des Einelektronensystems ist: $\Delta l = 0, \pm 2$; $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$; $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$. Man kann die Auswahlregeln auch für den Fall eines Mehrelektronenatoms verallgemeinern. Da in (3) die Dipolübergänge $k \to i$ und $i \to k'$ nach der Laporteschen Regel nur zwischen den geraden und ungeraden Termen stattfinden, so können nach (3) die „erzwungenen" Übergänge analog den Quadrupolübergängen nur zwischen den geraden oder ungeraden Termen zustandekommen. Dabei ist: $\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$; $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$; $\Delta M = 0, \pm 1, \pm 2$.

---

[1]) Vgl. K. Bechert, Ann. d. Phys. *6*, 700, 1930.

Es sei nochmals betont, dass die angegebenen Auswahlregeln nur für die „schwachen“ Felder gelten, also nur dann, wenn die dem Quadrat des Feldes proportionalen Ausdrücke in (2) und (3) vernachlässigt werden können.

II. Aus (3) und (4) können wir die Momente für die einzelnen Übergänge berechnen.

α) So erhält man für den Übergang $j \to j-2$:

$$(x \pm iy)_{m \to m \mp 2} = \frac{\varepsilon}{2}(F_x \pm iF_y) C^j_{j-2} \sqrt{(j \pm m)(j \pm m-1)(j \pm m-2)(j \pm m-3)},$$

$$(x \pm iy)_{m \to m \mp 1} = \varepsilon F_z C^j_{j-2} \sqrt{(j^2 - m^2)(j \pm m-1)(j \pm m-2)},$$

$$(x \pm iy)_{m \to m} = -\frac{\varepsilon}{2}(F_x \mp iF_y) C^j_{j-2} \sqrt{(j^2-m^2)[(j-1)^2-m^2]}, \quad (5)$$

$$(z)_{m \to m \mp 1} = \frac{\varepsilon}{2}(F_x \mp iF_y) C^j_{j-2} \sqrt{(j^2-m^2)(j \mp m-1)(j \mp m-2)},$$

$$(z)_{m \to m} = \varepsilon F_z C^j_{j-2} \sqrt{(j^2-m^2)((j-1)^2-m^2)}.$$

Führt man zur Abkürzung die Bezeichnungen

$$ {}^{j_1}A_\nu = \sum_{n', l'}{}' \frac{\alpha^{n,l,j}_{n',l',j+\nu} \cdot \alpha^{n',l',j+\nu}_{n_1,l_1,j_1}}{E(n,l,j) - E(n',l',j+\nu)} \qquad {}^{j_1}B_\nu = \sum_{n', l'}{}' \frac{\alpha^{n_1,l_1,j_1}_{n',l',j+\nu} \cdot \alpha^{n',l',j+\nu}_{n,l,j}}{E(n_1,l_1,j_1) - E(n',l',j+\nu)}$$

ein, so ist

$$C^j_{j-2} = {}^{j-2}A_{-1} + {}^{j-2}B_{-1}$$

zu setzen. Weil $l' = l-1$ ist, so soll man nur über n' summieren. Dabei kann man nur die Ausdrücke berücksichtigen, deren Nenner im Vergleich mit anderen klein sind.

β) Ebenso ergibt sich für den Übergang $j \to j-1$:

$$(x \pm iy)_{m \to m \mp 2} = \pm \frac{\varepsilon}{2}(F_x \pm iF_y) C^j_{j-1} \sqrt{(j \mp m+1)(j \pm m)(j \pm m-1)(j \pm m-2)},$$

$$(x \pm iy)_{m \to m \mp 1} = \frac{\varepsilon}{2} F_z \left\{ C^j_{j-1}(j \mp 2m+1) - D^j_{j-1} \right\} \sqrt{(j \pm m)(j \pm m-1)},$$

$$(x \pm iy)_{m \to m} = \frac{\varepsilon}{2}(F_x \mp iF_y) \left\{ C^j_{j-1} m \pm D^j_{j-1} \right\} \sqrt{j^2 - m^2} \quad (6)$$

$$(z)_{m \to m \pm 1} = \frac{\varepsilon}{4}(F_x \mp iF_y) \left\{ C^j_{j-1}(j \pm 2m+1) + D^j_{j-1} \right\} \sqrt{(j \mp m)(j \mp m-1)}$$

$$(z)_{m \to m} = -\varepsilon F_z C^j_{j-1} m \sqrt{j^2 - m^2},$$

worin

und
$$C^j_{j-1} = {}^{j-1}A_0 + {}^{j-1}A_{-1} + {}^{j-1}B_0 + {}^{j-1}B_{-1}$$
$$D^j_{j-1} = (j+1)\,({}^{j-1}A_0 - {}^{j-1}B_0) - (j-1)\,({}^{j-1}A_{-1} - {}^{j-1}B_{-1})$$
ist.

γ) Schliesslich sind die erzwungenen Dipolmomente für den Übergang $j \to j$ durch:

$$(x \pm iy)_{m \to m \mp 2} = \varepsilon\,(F_x \pm i F_y)\, C^j_j \sqrt{((j+1)^2 - m^2)\,(j \pm m)\,(j \mp m + 2)},$$
$$(x \pm iy)_{m \to m \mp 1} = -\,\varepsilon\, F_z \left\{ C^j_j (2m \mp 1) \mp \frac{1}{2} D^j_j \right\} \sqrt{(j \pm m)\,(j \mp m + 1)},$$
$$(x \pm iy)_{m \to m} = -\,\frac{\varepsilon}{2}\,(F_x \mp i F_y) \left\{ 2 C^j_j\,(m^2 - j\,(j+1)) \mp D^j_j\, m - \right. \tag{7}$$
$$\left. -\,2\,({}^jA_{+1} + {}^jB_{+1})\,(j+1)^2 - 2\,({}^jA_{-1} + {}^jB_{-1})\,j^2 \right\},$$
$$(z)_{m \to m \pm 1} = -\,\frac{\varepsilon}{2}\,(F_x \mp i F_y) \left\{ C^j_j (2m \pm 1) \mp \frac{1}{2} D^j_j \right\} \sqrt{(j \mp m)\,(j \pm m + 1)},$$
$$(z)_{m \to m} = \varepsilon F_z \left\{ 2\, C^j_j\, m^2 + ({}^jA_{+1} + {}^jB_{+1})\,(j+1)^2 + ({}^jA_{-1} + {}^jB_{-1})\,j^2 \right\}$$

gegeben. Darin ist:

$$C^j_j = \frac{1}{2}\,({}^jA_0 - {}^jA_{+1} - {}^jA_{-1} + {}^jB_0 - {}^jB_{+1} - {}^jB_{-1}),$$
$$D^j_j = {}^jB_0 - {}^jA_0 - ({}^jB_{+1} - {}^jA_{+1})\,(2j+3) + ({}^jB_{-1} - {}^jA_{-1})\,(2j-1).$$

Die Momente für die Übergänge $j \to j+1$ und $j \to j+2$ lassen sich den Matrizen für die Übergänge $j \to j-1$ und $j \to j-2$ sofort entnehmen.

III. Um die Polarisationen der Zeemankomponenten anzugeben, stellen wir uns eine Kugel vom Radius r und mit dem Mittelpunkte in der Lichtquelle dar. In dem hinreichend von der Lichtquelle entfernten Punkte P auf der Kugel mit den Koordinaten $x = r \cos\varphi \sin\vartheta$, $y = r \sin\vartheta \cdot \sin\varphi$, $z = r\cos\vartheta$ ist die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}_0$ einer Dipollichtquelle durch

$$\mathfrak{E}_0 = \left(\frac{2\pi i \nu}{c}\right)^2 \frac{e^{-\frac{2\pi i \nu}{c}}}{r} \left\{ \frac{1}{2}\,(x + iy)_{k \to k'}\, e^{-i\varphi}\,(\mathfrak{j}' - i\,\mathfrak{k}' \cos\vartheta) - \right.$$
$$\left. -\,\frac{1}{2}\,(x - iy)_{k \to k'}\, e^{i\varphi}\,(\mathfrak{j}' + i\,\mathfrak{k}' \cos\vartheta) - (z)_{k \to k'}\,\mathfrak{k}' \sin\vartheta \right\} \tag{8}$$

bestimmt [1]), worin $\mathfrak{j}'$ und $\mathfrak{k}'$ die Einheitsvektoren in der y'- und z'-Richtung eines neuen Koordinatensystems im Aufpunkte P bedeuten. $\mathfrak{j}'$ fällt mit der Tangente des Breitenkreises zusammen und zwar so, dass seine Richtung wachsenden φ- Werten entspricht. $\mathfrak{k}'$ verläuft parallel einem Meridiankreis in der Richtung der abnehmenden ϑ-Werte, x'-Achse des neuen Koordinatensystems ist dem Radiusvektor $\mathfrak{r}$ parallel. Das magnetische Feld ist dabei der z-Richtung parallel.

Aus (8) berechnen wir die Polarisationen und die Intensitäten der Zeemankomponenten. Die Intensität des ausgestrahlten Lichtes ist durch den zeitlichen Mittelwert des Quadrats des Poyntingschen Vektors $(\overline{\mathfrak{S}}) = \frac{c}{8\pi}(\overline{\mathfrak{E} + \mathfrak{E}^*})^2 = \frac{c}{4\pi}\mathfrak{E}\mathfrak{E}^*$ gegeben. Bezeichnet man mit $I^{m}_{m'}$ die Intensität der Aufspaltungskomponente, die einem Übergang $m \to m'$ entspricht, so erhalten wir dann:

$$
\begin{aligned}
I^{m}_{m+2} &= \tfrac{1}{4}\beta\,|(x - iy)_{m\to m+2}|^2 (1 + \cos^2\vartheta),\\
I^{m}_{m-2} &= \tfrac{1}{4}\beta\,|(x + iy)_{m\to m-2}|^2 (1 + \cos^2\vartheta),\\
I^{m}_{m+1} &= \tfrac{1}{4}\beta\,|(x + iy)_{m\to m+1}|^2 (1 + \cos^2\vartheta) + \beta\,|(z)_{m\to m+1}|^2 \sin^2\vartheta +\\
&\quad + \varepsilon^2\beta\,(\zeta)_{m\to m+1}(\xi - i\eta)_{m\to m+1} F_z (F_y \sin\varphi - F_x\cos\varphi)\sin 2\vartheta,\\
I^{m}_{m-1} &= \tfrac{1}{4}\beta\,|(x + iy)_{m\to m-1}|^2 (1 + \cos^2\vartheta) + \beta\,|(z)_{m\to m-1}|^2 \sin^2\vartheta +\\
&\quad + \varepsilon^2\beta\,(\zeta)_{m\to m-1}(\xi + i\eta)_{m\to m-1} F_z (F_x \sin\varphi + F_y\cos\varphi)\sin 2\vartheta, \qquad (9)\\
I^{m}_{m} &= \tfrac{1}{4}\beta\left\{|(x + iy)_{m\to m}|^2 + |(x - iy)_{m\to m}|^2\right\}(1 + \cos^2\vartheta) +\\
&\quad + \beta\,|(z)_{m\to m}|^2 \sin^2\vartheta +\\
&\quad + \frac{\varepsilon^2}{4}\beta\,(\zeta)_{m\to m}(\xi + i\eta)_{m\to m} F_z (F_x\sin\varphi + F_y\cos\varphi)\sin 2\vartheta -\\
&\quad - \frac{\varepsilon^2}{4}\beta\,(\zeta)_{m\to m}(\xi - i\eta)_{m\to m} F_z (F_x\cos\varphi - F_y\sin\varphi)\sin 2\vartheta +\\
&\quad + \frac{\varepsilon^2}{4}\beta\,(\xi + i\eta)_{m\to m}(\xi - i\eta)_{m\to m}\left[F_x F_y \cos 2\varphi + \tfrac{1}{2}(F^2_x - F_y^2)\sin 2\varphi\right](1 - \sin 2\vartheta).
\end{aligned}
$$

Darin ist $\beta = \frac{c}{4r^2\pi}\left(\frac{2\pi\nu}{c}\right)^2$ und $(\xi \pm i\eta)$, ζ sind durch

$$(x \pm iy)_{m\to m\mp 1} = \varepsilon F_z (\xi \pm i\eta)_{m\to m\mp 1}$$

$$(x \pm iy)_{m\to m} = \frac{\varepsilon}{2}(F_x \mp iF_y)(\xi \pm i\eta)_{m\to m}$$

$$(z)_{m\to m\mp 1} = \frac{\varepsilon}{2}(F_x \mp iF_y)(\zeta)_{m\to m\pm 1}$$

$$(\zeta)_{m\to m} = F_z (\zeta)_{m\to m}$$

gegeben.

---

[1]) Vgl. A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. *53*, 268, 1929; *61*, 338, 1930.

Die Intensitäten der π-Komponenten erhält man aus (9), wenn man die trigonometrischen Funktionen $\sin^2\vartheta$, $\cos^2\vartheta$ und $\sin 2\vartheta$ berücksichtigt. Lässt man die mit den genannten trigonometrischen Funktionen multiplizierten Ausdrücke unberücksichtigt, so ergeben sich die Intensitäten der σ-Komponenten.

Aus (8) und (9) ergeben sich folgende Polarisationsverhältnisse im Zeemaneffekt der „erzwungenen" Dipollinien: Im Quereffekt $\left(\vartheta = \frac{\pi}{2}\right)$ sind die Komponenten $\Delta m = \pm 2$ senkrecht zum magnetischen Felde und die übrigen Komponenten partiell polarisiert [1]). Im Längseffekt ($\vartheta = 0$) ist es $\Delta m = +2$ (bzw. -2) und $\Delta m = +1$ (bzw. -1) als rechts- bzw. linkszirkularpolarisierte und $\Delta m = 0$ als nichtpolarisierte oder teilweise polarisierte Komponente zu erwarten. Bei der spontanen Strahlung (elektrische und magnetische Dipolstrahlung, Quadrupolstrahlung) beobachtet man dagegen im Längseffekt nur die $\Delta m = \pm 1$-Komponenten, die zirkularpolarisiert sind.

Handelt es sich um die durch die intermolekularen Felder „erzwungenen" Linien, so ist es ein Mittelwert über die zum magnetischen Felde senkrechten Richtungen zu nehmen. Dann fallen die mit den trigonometrischen Funktionen von φ multiplizierten Ausdrücke weg.

IV. Die Gl. (9) bestimmen die Intensitäten der Zeemankomponenten im Aufpunkte P (r, ϑ, φ) pro Flächeneinheit. Die Gesamtintensität des vom Atom bei einem $m \to m'$-Übergang ausgestrahlten Lichtes ergibt sich daraus durch Integration über eine Kugel vom Radius r, deren Mittelpunkt mit der Lichtquelle zusammenfällt. Man erhält so:

$$\begin{aligned}
E^{m}_{m+2} &= \gamma \left| (x - iy)_{m \to m+2} \right|^2, \\
E^{m}_{m-2} &= \gamma \left| (x + iy)_{m \to m-2} \right|^2, \\
E^{m}_{m+1} &= \gamma \left| (x - iy)_{m \to m-1} \right|^2 + 2\gamma \left| (z)_{m \to m+1} \right|^2, \\
E^{m}_{m-1} &= \gamma \left| (x + iy)_{m \to m-1} \right|^2 + 2\gamma \left| (z)_{m \to m-1} \right|^2, \\
E^{m}_{m} &= \gamma \left| (x + iy)_{m \to m} \right|^2 + \gamma \left| (x - iy)_{m \to m} \right|^2 + 2\gamma \left| (z)_{m \to m} \right|^2,
\end{aligned} \tag{10}$$

worin $\gamma = \frac{c}{3}\left(\frac{2\pi\nu}{c}\right)^3$ ist.

---

[1]) Vgl. G. P. Ittman und H. C. Brinkman, Naturwiss. *19*, 202, 1931, E. Segré und C. J. Bakker, ZS. f. Phys. *79*, 665, 1932.

Bezeichnen wir mit $W_{j'}$ die Gesamtintensität der unzerlegten Linie, die einem Übergang $j \to j'$ entspricht. Sie ist bekanntlich durch

$$W_{j'}^{j} = \sum_{m} \left(E_{m+2}^{m} + E_{m+1}^{m} + E_{m}^{m} + E_{m-1}^{m} + E_{m-2}^{m} \right)$$

gegeben. Nach der Ausführung der Summation über m erhält man:

$$W_{j+2}^{j} = \frac{2}{3} \varepsilon^2 F^2 \left(C_{j+2}^{j} \right)^2 (j+1)(j+2)(2j+1)(2j+3)(2j+5),$$

$$W_{j+1}^{j} = \frac{1}{3} \varepsilon^2 F^2 (j+1)(2j+1)(2j+3) \left[\left(C_{j+1}^{j} \right)^2 j(j+2) + \left(D_{j+1}^{j} \right)^2 \right],$$

$$W_{j}^{j} = \varepsilon^2 F^2 (2j+1) \left\{ \frac{4}{9} \left(C_{j}^{j} \right)^2 j(j+1) \left[(2j-1)(2j+3) + 2j(j+1) \right] + \right.$$

$$+ \frac{1}{3} \left(D_{j}^{j} \right)^2 j(j+1) + 2 \left[\left({}^{j}A_{+1} + {}^{j}B_{+1} \right)(j+1)^2 + \left({}^{j}A_{-1} + {}^{j}B_{-1} \right) j^2 \right]^2 +$$

$$\left. + \frac{8}{3} C_{j}^{j} \left[\left({}^{j}A_{+1} + {}^{j}B_{+1} \right)(j+1)^2 + \left({}^{j}A_{-1} + {}^{j}B_{-1} \right) j^2 \right] j(j+1) \right\}, \qquad (11)$$

$$W_{j-1}^{j} = \frac{1}{3} \varepsilon^2 F^2 j(2j-1)(2j+1) \left[\left(C_{j-1}^{j} \right)^2 (j-1)(j+1) + \left(D_{j-1}^{j} \right)^2 \right],$$

$$W_{j-2}^{j} = \frac{2}{3} \varepsilon^2 F^2 \left(C_{j-2}^{j} \right)^2 (j-1) j. (2j-3)(2j-1)(2j+1),$$

worin $F^2 = F_x^2 + F_y^2 + F_z^2$ ist. Aus (11) ist ersichtlich, dass im Gegensatz zur Quadrupolstrahlung der Übergang $j = \frac{1}{2} \to j = \frac{1}{2}$ erlaubt ist.

Die Gesamtintensität ist von der Richtung des Feldes unabhängig. Die Formeln (11) sind von den vom Sambursky gegebenen verschieden, weil Sambursky[1]) bei der Berechnung der Intensitäten für die Übergänge $l \to l + 2$ die Tatsache nicht berücksichtigt hat, dass die Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel nur für unentartete Systeme gültig ist[2]).

[1]) S. Sambursky, a. a. O.

[2]) Vgl. W. Pauli, a. a. O.

J. Stark[1]), Koch[2]) u. a. haben die Tatsache beobachtet, dass die durch elektrisches Feld „erzwungenen" Linien im hohen Grade polarisiert sind. Aus (9) kann man den Polarisationsgrad

$$J = \frac{I_\pi - I_\sigma}{I_\pi + I_\sigma} \tag{12}$$

berechnen, worin I_π (bzw. I_σ) die Summe der Intensitäten der Zeemankomponenten bezeichnet, die parallel (bzw. senkrecht) zur Richtung des magnetischen Feldes polarisiert sind. Als Beispiel berechnen wir den Polarisationsgrad der Linie, die einem Übergang $j \to j \pm 2$ entspricht. Fällt die Richtung des elektrischen Feldes mit der Richtung der z-Achse zusammen, so erhält man:

$$J = \frac{\sin^2 \vartheta}{6 + \sin^2 \vartheta}, \tag{13}$$

wobei ϑ den Winkel zwischen Feld- und Beobachtungsrichtung bezeichnet. Für die transversale Beobachtung ergibt sich daraus $\frac{I_\pi}{I_\sigma} = \frac{4}{3}$.

Handelt es sich um die von dem intermolekularen Felde „erzwungenen" Linien, so soll man die Mittelwerte berechnen. Wenn man die Mittelwerte: $\bar{F}_x^2 = \bar{F}_y^2 = \bar{F}_z^2$ in (5), (6), (7) und (9) einsetzt, dann erhält man die Summenregeln:

$$\sum_m |(z)|^2 = \frac{1}{2} \sum_m |x + iy|^2 = \frac{1}{2} \sum_m |x - iy|^2. \tag{14}$$

Daraus folgt, dass die durch das intermolekulare und interatomare Feld erzwungenen Linien unpolarisiert sind.

Herrn Prof. Dr. S. Szczeniowski bin ich für sein ständiges Interesse an meiner Arbeit zu herzlichstem Dank verpflichtet.

Lwów (Lemberg), Institut f. theoretische Physik d. Universität.

Eingegangen am 9. Juli 1934.

---

[1]) J. Stark, Ann. d. Phys. *48*, 210, 1915; *56*, 577, 1918.

[2]) J. Koch, Ann. d. Phys. *48*, 98, 1915.

B. Milianczuk.

Über den Einfluss des magnetischen Feldes auf den Comptoneffekt.

Wpływ pola magnetycznego na zjawisko Comptona.

Streszczenie.

Wychodząc z równania Diraca dla elektronu, znajdującego się w polu magnetycznem oraz pod działaniem fali elektromagnetycznej o dużej częstości, zbadano możliwość ewentualnego wpływu pola magnetycznego na częstość i natężenie prążka Comptona. Okazuje się, że pole magnetyczne nie wywołuje żadnej zmiany długości fali ani też natężenia prążka, które są te same, co i dla elektronu swobodnego. Pochodzi to stąd, że elektron w polu magnetycznem porusza się w kierunku pola tak, jak gdyby był swobodny, a prawdopodobieństwo możliwej w tych warunkach absorpcji i reemisji jest, praktycznie biorąc, równe 0.

Instytut Fizyki Teoretycznej U. J. K. Lwów.

Rękopis otrzymany dnia 30 czerwca 1934.

Die Untersuchung über den Einfluss des magnetischen Feldes auf den Comptoneffekt wurde von Bothe[1]) mit negativem Erfolg unternommen. Er hat nämlich gezeigt, dass ein Feld von 20000 Gauss nicht imstande ist weder die Intensität noch die Wellenlänge merklich zu ändern. Die Intensität der Streustrahlung und ihre Wellenlänge wurde von

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. *41*, 872, 1927.

ihm senkrecht zum Primärstrahl und zum magnetischen Felde gemessen. Der Zweck der vorliegenden Ausführungen ist die theoretische Untersuchung, inwieweit die Wellenlänge und die Intensität der Comptonschen Streustrahlung durch das magnetische Feld beeinflusst wird. Dabei nehmen wir an, dass es sich um ein freies Elektron handelt.

I. Das Atom befinde sich in einem homogenen Magnetfeld $\mathfrak{H}$, dessen Richtung mit der z-Achse des orthogonalen Koordinatensystems zusammenfällt. Dasselbe sei gleichzeitig der Wirkung einer linear polarisierten Lichtwelle unterworfen. Die Richtung des Lichtstrahles sei durch den Einheitsvektor $\mathfrak{n}(\alpha, \beta, \gamma)$ und die Richtung des elektrischen Vektors durch $\mathfrak{m}(\bar{\alpha}, \bar{\beta}, \bar{\gamma})$ gegeben. Das Vektorpotential wird dann durch:

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{2}[\mathfrak{H}\mathfrak{r}] + \mathfrak{a} \cos \omega \left(t - \frac{(\mathfrak{n}, \mathfrak{r})}{c}\right)$$

bestimmt, wobei $\mathfrak{r}$ den Radiusvektor, $\omega = 2\pi\nu$, ν die Frequenz des einfallenden Lichtes bezeichnet. Die Diracsche Gleichung schreiben wir in der Form:

$$\left\{\alpha_1\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\varepsilon H}{2\hbar c}y\right) + \alpha_2\left(\frac{\partial}{\partial y} + i\frac{\varepsilon H}{2\hbar c}x\right) + \alpha_3\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{ic}\alpha_4\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\hbar c}E_0\right\}u =$$
$$= -\frac{i\varepsilon a}{\hbar c}(\bar{\alpha}\alpha_1 + \bar{\beta}\alpha_2 + \bar{\gamma}\alpha_3)\,u \cos\omega\left[t - \frac{(\mathfrak{n}, \mathfrak{r})}{c}\right]. \tag{1}$$

Dabei bezeichnet $\hbar$ die durch 2π dividierte Plancksche Konstante, $E_0 = \mu c^2$ die Ruhenergie, μ und ε die Masse und die Ladung des Elektrons, $a = |\mathfrak{a}|$. α_i $(i = 1, 2, 3, 4)$ sind die Diracschen Matrixoperatoren.

Um angenäherte Lösungen der Gl. (1) zu finden, wollen wir die Störungsrechnung anwenden.

II. Als ungestörte Gleichung nehmen wir die Diracsche Gleichung des Elektrons im magnetischen Felde:

$$\left\{\alpha_1\left(\frac{\partial}{\partial x} - \frac{i\varepsilon H}{2\hbar c}y\right) + \alpha_2\left(\frac{\partial}{\partial y} + \frac{i\varepsilon H}{2\hbar c}x\right) + \alpha_3\frac{\partial}{\partial \hbar} + \frac{1}{ic}\alpha_4\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\hbar c}E_0\right\}\psi = 0. \tag{2}$$

Die Lösung dieser Gleichung wurde von Rabi[1]) und Huff[2]) gegeben. Wir führen (nach Rabi) zylindrisches Koordinatensystem r, φ, z $(x = r\cos\varphi,\ y = r\sin\varphi)$ ein. Dabei werden die Operatoren α_i in der von Sommerfeld[3]) gegebenen Form benutzt. Man erhält dann die Lö-

---

[1]) I. I. Rabi, ZS. f. Phys. *49*, 507, 1928.

[2]) L. D. Huff, Phys. Rev. *38*, 501, 1931.

[3]) A. Sommerfeld, Wellenmechan. Ergänzungsband, S. 320 ff.

sungen der Gleichung (2) (bis auf den gemeinsamen Zeitfaktor $e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$) für $m > 0$:

$$\psi_3 = k\psi_1 = k\frac{(-1)^{m-1}}{N}\cdot\frac{(m-1)!\,(j-m)!}{[(j-1)!]^2}\cdot e^{-\frac{w}{2\hbar}r^2}\, r^{m-1}\, L_{j-1}^{m-1}\left(\frac{w}{\hbar}r^2\right)e^{i(m-1)\varphi+i\frac{p}{\hbar}z},$$

$$\psi_2 = \frac{(-1)^m}{N}\cdot\left(\frac{1}{2\hbar}\right)\left(\frac{1}{k}\cdot\frac{E+E_0}{c}-p\right)\frac{(m-1)!\,(j-m)!}{(j!)^2}\cdot e^{-\frac{w}{2\hbar}r^2}\, r^m L_j^m\left(\frac{w}{\hbar}r^2\right)e^{im\varphi+i\frac{p}{\hbar}z}, \tag{3}$$

$$\psi_4 = \frac{(-1)^m}{N}\cdot\left(\frac{1}{2\hbar}\right)\left(\frac{E-E_0}{c}-\frac{p}{k}\right)\frac{(m-1)!\,(j-m)!}{(j!)^2}\cdot e^{-\frac{w}{2\hbar}r^2}\, r^m L_j^m\left(\frac{w}{\hbar}r^2\right)e^{im\varphi+i\frac{p}{\hbar}z},$$

und für $m < 0$:

$$\psi_3 = k\psi_1 = k\frac{(-1)^{-m+1}}{N}\cdot\frac{(-m+1)!\,(j-1)!}{[(j-m)!]^2}\cdot e^{-\frac{w}{2\hbar}r^2}\cdot r^{-m+1}\, L_{j-m}^{-m+1}\left(\frac{w}{\hbar}r^2\right)e^{i(m-1)\varphi+i\frac{p}{\hbar}z},$$

$$\psi_2 = \frac{(-1)^{-m}}{N}\cdot\frac{1}{2w}\cdot\frac{(-m+1)!\,(j-1)!}{[(j-m)!]^2}\cdot\left(\frac{1}{k}\cdot\frac{E+E_0}{c}-p\right)\cdot e^{-\frac{w}{2\hbar}r^2}\, r^{-m} L_{j-m}^{-m}\left(\frac{w}{\hbar}r^2\right)e^{im\varphi+i\frac{p}{\hbar}z}, \tag{4}$$

$$\psi_4 = \frac{(-1)^{-m}}{N}\cdot\frac{1}{2w}\cdot\frac{(-m+1)!\,(j-1)!}{[(j-m)!]^2}\cdot\left(\frac{E-E_0}{c}-\frac{p}{k}\right)e^{-\frac{w}{2\hbar}r^2}\, r^{-m} L_{j-m}^{-m}\left(\frac{w}{\hbar}r^2\right)e^{im\varphi+i\frac{p}{\hbar}z}.$$

$\frac{1}{N}$ bezeichnet den Normierungsfaktor und p entspricht der Impulskomponente in der z-Richtung. Die Energieniveaus E sind durch

$$\frac{E^2}{c^2} = \frac{E_0^2}{c^2} + p^2 + 4w\hbar j$$

gegeben, wobei $w = \frac{\varepsilon H}{2c}$, j und m ganzzahlig und gleichzeitig $j \geqq m$ und $j \geqq 0$ sind. Weil k eine willkürliche reelle Konstante ist, so ist das Problem in stetiger Weise entartet.

Um die Gleichung:

$$\left\{\alpha_1\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\varepsilon H}{2\hbar c}y\right)+\alpha_2\left(\frac{\partial}{\partial y}+i\frac{\varepsilon H}{2\hbar c}x\right)+\alpha_3\frac{\partial}{\partial z}+\frac{1}{ic}\alpha_4\frac{\partial}{\partial t}+\frac{1}{\hbar c}E_0\right\}u =$$

$$= \lambda\,(\bar{\alpha}\alpha_1+\bar{\beta}\alpha_2+\bar{\gamma}\alpha_3)\; u\left[e^{i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{n}\,\mathfrak{r}}{c}\right)}+e^{-i\omega\left(t-\frac{\mathfrak{n}\,\mathfrak{r}}{c}\right)}\right] \tag{5}$$

$\left(\lambda = -\frac{i\varepsilon a}{2\hbar c}\right)$ aufzulösen, entwickeln wir u nach den Potenzen von λ:

$$u = \psi_l e^{-i\frac{E_l}{\hbar}} + \lambda w + \lambda^2 v + \ldots$$

Vernachlässigt man die der zweiten und höheren Potenzen von λ proportionalen Ausdrücke, so ergibt sich:

$$\left\{\alpha_1\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\varepsilon H}{2\hbar c}x\right) + \alpha_2\left(\frac{\partial}{\partial y} + i\frac{\varepsilon H}{2\hbar c}x\right) + \alpha_3\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{ic}\alpha_4\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\hbar c}E_0\right\} w =$$
$$= (\bar{\alpha}\alpha_1 + \bar{\beta}\alpha_2 + \bar{\gamma}\alpha_3)\,\psi_l\, e^{-\frac{E_l}{\hbar}t}\left[e^{i\omega\left(t-\frac{(\mathfrak{n}\,\mathfrak{r})}{c}\right)} + e^{-i\omega\left(t-\frac{(\mathfrak{n}\,\mathfrak{r})}{c}\right)}\right]. \quad (6)$$

Wir setzen:

$$w = \overset{\pm}{w}(x, y)\, e^{i\left(\frac{p}{\hbar} \pm \gamma\frac{\omega}{c}\right)} . e^{-i\left(\frac{E_l}{\hbar} \pm \omega\right)t} \quad (7)$$

und führen die Bezeichnungen $\bar{\rho} = \mathbf{i}x + \mathbf{j}y$, $\bar{\mathfrak{n}} = \mathbf{i}\alpha + \mathbf{j}\beta$ ($\mathbf{i}$ und $\mathbf{j}$ sind die Einheitsvektoren in der x- und y-Richtung), $\psi^l = \chi^l(x, y)\, e^{i\frac{p}{\hbar}z}$ ein. Dann erhalten wir aus (6):

$$\left\{\alpha_1\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\varepsilon H}{2\hbar c}y\right) + \alpha_2\left(\frac{\partial}{\partial y} + i\frac{\varepsilon H}{2\hbar c}x\right) + i\alpha_3\left(\frac{p}{\hbar} \pm \gamma\frac{\omega}{c}\right) - \frac{1}{c}\alpha_4\left(\frac{E_l}{\hbar} \pm \omega\right)\right.$$
$$\left. + \frac{1}{\hbar c}E_0\right\}\overset{\pm}{w} = (\bar{\alpha}\alpha_1 + \bar{\beta}\alpha_2 + \bar{\gamma}\alpha_3)\,\chi^l e^{\pm i\frac{\omega}{c}(\bar{\mathfrak{n}}\bar{\rho})}. \quad (8)$$

Die Funktionen $\chi(x, y)$ sind orthogonal. Wir normieren sie auf 1, d. h. wir setzen $\iint \sum_{i=1}^{4} \chi_i(x, y) . \overset{*}{\chi}_i(x, y)\, dx\, dy = 1$. Die Integration ist dabei über die ganze xy-Ebene zu erstrecken.

Jetzt wollen wir die Funktion $\alpha_4 (\bar{\alpha}\alpha_1 + \bar{\beta}\alpha_2 + \bar{\gamma}\alpha_3)\,\chi^l . e^{\pm i\omega\frac{(\bar{\mathfrak{n}}\bar{\rho})}{c}}$ durch ein endliches Aggregat $\sum_n A^{\pm}_{ln}\,\chi^n$ approximieren und setzen

$$w^{l\pm} = \sum_n B^{\pm}_{ln}\,\chi^n. \quad (9)$$

Aus (6) folgt dann nach der linksseitigen Multiplikation mit $\chi^{l*}\,\alpha_4$ und Integration über die ganze xy-Ebene:

$$B^{\pm}_{ln} = \frac{A^{\pm}_{ln}}{C_n\,\gamma\frac{\omega}{c} - \frac{E_l - E_n \pm \hbar\omega}{\hbar c}}, \quad (10)$$

$$C_n = \frac{2\left\{\frac{4w\hbar j}{k} - \left(\frac{1}{k}\cdot\frac{E_n+E_0}{c} - p\right)\left(\frac{E_n-E_0}{c} - \frac{p}{k}\right)\right\}}{\left\{\left(1+\frac{1}{k^2}\right)4w\hbar j_n + \left(\frac{1}{k}\cdot\frac{E_n+E_0}{c} - p\right)^2 + \left(\frac{E_n-E_0}{c} - \frac{p}{k}\right)^2\right\}},$$

wobei

$$A_{ln}^{\pm} = \int \chi_l^{*}\,(\bar{\alpha}\,\alpha_4\,\alpha_1 + \bar{\beta}\,\alpha_4\,\alpha_2 + \bar{\gamma}\,\alpha_4\,\alpha_3)\,\chi_l\; e^{\pm i\omega\frac{(\bar{\mathfrak{n}},\bar{\mathfrak{p}})}{c}}\, df$$

und df das Flächenelement bezeichnet.

Bei der Berechnung von C_n wurden die Funktionen $\chi(x, y)$ für $m > 0$ mit dem Normierungsfaktor:

$$\frac{1}{N_{r,\varphi}} = \left\{\frac{[(m-1)!]^2(j-m)!}{(j-1)!}\cdot\left(\frac{\hbar}{w}\right)^m \pi\left[\left(1+\frac{1}{k^2}\right) + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1}{4w\hbar j}\left[\left(\frac{1}{k}\cdot\frac{E+E_0}{c} - p\right)^2 + \left(\frac{E-E_0}{c} - \frac{p}{k}\right)^2\right]\right]\right\}^{-\frac{1}{2}} \tag{11a}$$

und für $m < 0$ mit

$$\frac{1}{N_{r,\varphi}} = \left\{\frac{[(-m+1)!]^2(j-1)!}{(j-m)!}\cdot\left(\frac{\hbar}{w}\right)^{-m+2} \pi\left[\left(1+\frac{1}{k^2}\right) + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1}{4w\hbar j}\left[\frac{1}{k}\cdot\frac{E+E_0}{c} - p\right)^2 + \left(\frac{E-E_0}{c} - \frac{p}{k}\right)^2\right]\right]\right\}^{-\frac{1}{2}} \tag{11b}$$

multipliziert. Die Normierungsfaktoren $\frac{1}{N_{r,\varphi}}$ berechnet man in üblicher Weise aus (3) und (4).

Um die Funktionen ψ nach z zu normieren, setzen wir

$$\int \frac{1}{N_{(p)}}\cdot\frac{1}{N_{(p')}}\cdot e^{\frac{i}{\hbar}(p-p')\,z}\left[\int\sum_{i=1}^{4}\chi_i^{*}(p')\,\chi_i(p)\,df\right]dz = \delta\,(p-p'),$$

wobei $\delta\,(p-p')$ die Diracsche Funktion bezeichnet. Integriert man (12) nach p' über ein beliebiges Gebiet des Impulsraumes, das die Stelle $p' = p$ enthält, so ergibt sich auf Grund des Fourierschen Integraltheorems

$$\frac{2\pi\hbar}{N_{(p)}{}^2} = 1.$$

Die allgemeine Lösung der Gl. (5) wird durch $\int u(p)\,dp$ gegeben.

III. Wir gehen nun zur Berechnung des Streustrahlungsfeldes über. Die elektrische Stromdichte, die einem Übergang $l \rightarrow l'$ entspricht, ist durch

$$\mathfrak{J} = u^{l}(p)\, \alpha_4\, \vec{\alpha}\, u^{l'*}(p') =$$

$$= \mathfrak{J}_0 + \lambda\, e^{-i(\omega - \omega_{ll'})t} \cdot e^{i\left(\frac{p}{\hbar} - \frac{p'}{\hbar} + \gamma \frac{\omega}{c}\right)z} [w^{l+}(p)\, \alpha_4\, \vec{\alpha}\, \chi^{l'*}(p') -$$

$$- \chi^{l}(p)\, \alpha_4\, \vec{\alpha}\, w^{l'-*}(p')] + \tag{14}$$

$$+ \lambda\, e^{i(\omega + \omega_{ll'})t}\, e^{i\left(\frac{p}{\hbar} - \frac{p'}{\hbar} - \gamma \frac{\omega}{c}\right)z} [w^{l-}(p)\, \alpha_4\, \vec{\alpha}\, \chi^{l'*}(p') -$$

$$- \chi^{l}(p)\, \alpha_4\, \vec{\alpha}\, w^{l'+*}(p')]$$

bestimmt, wobei $\mathfrak{J}_0$ die zu den ungestörten Eigenfunktionen gehörige Stromdichte, $\vec{\alpha}$ den Vektoroperator mit den Komponenten α_1, α_2, α_3 und das Symbol $*$ die Bildung der konjugiert-komplexen Grösse bezeichnet.

Wir wollen von dem Strom $\mathfrak{J}$ nur denjenigen Teil in Betracht ziehen, der der Frequenz $\nu - \nu_{ll'} = \nu - 2\pi \frac{E_{l'} - E_l}{\hbar}$ entspricht. Das durch den betrachteten Strom hervorgerufene elektromagnetische Feld wird durch

$$\mathfrak{A}' = \frac{\lambda}{Rc} e^{-i(\omega - \omega_{ll'})\left(t - \frac{R}{c}\right)} \int \mathfrak{J}\, e^{-\frac{i}{c}(\omega - \omega_{ll'})(\mathfrak{n}'\mathfrak{r})}\, d\tau =$$

$$= \frac{\lambda}{Rc} e^{-i(\omega - \omega_{ll'})\left(t - \frac{R}{c}\right)} \int\int dp\, dp' \left\{ \int e^{i\left[\frac{p-p'}{\hbar} + \frac{1}{c}(\gamma\omega - \gamma'\omega + \gamma'\omega_{ll'})\right]z} dz. \right. \tag{15}$$

$$\left. \int_0^\infty r\, dr \int_0^{2\pi} d\varphi\, e^{-i\frac{\omega - \omega_{ll'}}{c}(\bar{\mathfrak{n}}'\, \bar{\mathfrak{p}})} \left[w^{l+}(p)\, \alpha_4 \vec{\alpha}\, \chi^{l'*}(p') - \chi^{l}(p)\, \alpha_4 \vec{\alpha}\, w^{l'-*}(p') \right] \right\}.$$

gegeben. Die Integration nach p und p' ist über den ganzen in Betracht kommenden Impulsraum und nach z über das ganze dem Elektron zur Verfügung stehende Gebiet zu erstrecken. $\mathfrak{n}' = \bar{\mathfrak{n}}' + \mathfrak{k}\gamma'$ bezeichnet dabei den Einheitsvektor in der Beobachtungsrichtung.

Führen wir zur Abkürzung die Bezeichnung

$$\frac{c}{\omega} \vec{J}(p, p') = \int_0^\infty r\, dr \int_0^{2\pi} d\varphi \left[w^{l+}(p)\, \alpha_4\, \vec{\alpha}\, \chi^{l'*}(p') - \right.$$

$$\left. - \chi^{l}(p)\, \alpha_4\, \vec{\alpha}\, w^{l'-*}(p') \right] e^{-i\frac{\omega - \omega_{ll'}}{c}(\bar{\mathfrak{n}}'\, \bar{\mathfrak{p}})} \tag{16}$$

ein, so ergibt sich aus (9) und (10):

$$\frac{c}{\omega}\vec{J}(p,p')=\sum_n\left[\frac{A_{ln}^{+}\,\vec{Q}_{nl'}}{C_n\,\frac{\gamma}{c}\,\omega-\frac{E_l-E_{l'}+\hbar\,\omega}{\hbar\,c}}-\frac{\overset{*}{A_{nl'}^{-}}\,\vec{Q}_{ln}}{C_{n'}\,\frac{\gamma}{c}\,\omega+\frac{E_n-E_l'-\hbar\,\omega}{\hbar\,c}}\right], \quad (17)$$

worin

$$\vec{Q}_{nl'}=\int_0^\infty r\,d\,r\int_0^{2\pi}d\varphi\,\chi^n(p)\,\alpha_4\,\vec{\alpha}\,\chi^{l'*}(p')\,e^{-i\frac{\omega-\omega ll'}{c}(\bar{\mathfrak{n}}'\,\bar{\rho}')}\quad\text{und}$$

$$\vec{Q}_{ln}=\int_0^\infty r\,d\,r\int_0^{2\pi}d\varphi\,\chi^l(p)\,\alpha_4\,\vec{\alpha}\,\chi^{n*}(p')\,e^{-i\frac{\omega-\omega ll'}{c}(\bar{\mathfrak{n}}'\,\bar{\rho}')}$$

sind.

In der Entwicklung der Funktion $(\mathfrak{m},\alpha_4\,\vec{\alpha})\,\chi^l\,e^{\pm i\frac{\omega}{c}(\mathfrak{n}\,\mathfrak{r})}$ nach den Eigenfunktionen des ungestörten Problems wollen wir nur diejenigen Eigenfunktionen berücksichtigen, für die die Eigenwerte die Ungleichung $(E_n-E_{l(l')})\ll\hbar\,\omega$ erfüllen. Weil aber $\frac{(E_n-E_{l(l')})}{\hbar\,\omega}$ von der Grössenordnung $\frac{w}{\mu\,\omega}\infty 10^{-8}$ ist, kann man eine grosse Anzahl der Entwicklungsglieder (mindestens von der Grössenordnung 10^6) berücksichtigen und daher den Approximationsfehler genügend klein machen. Dabei nehmen wir an, dass die Wellennormale des einfallenden Lichtes zu der z-Richtung senkrecht steht ($\gamma=0$).

Unter diesen Annahmen kann man (16) aus den Entwicklungen:

$$(\mathfrak{m},\alpha_4\,\vec{\alpha})\,\chi^l(p)\,e^{\pm i\frac{\omega}{c}(\bar{\mathfrak{n}}\,\bar{\rho})}=\sum_n A_n^{\pm}\,\chi^n(p),$$

$$\alpha_4\,\vec{\alpha}\,\chi^{l'}(p')\,e^{-i\frac{\omega-\omega ll'}{c}(\bar{\mathfrak{n}}'\,\bar{\rho}')}=\sum_n Q_{nl'}\,\chi^n(p),$$

$$\chi^l(p)\,\alpha_4\,\vec{\alpha}\,e^{-i\frac{\omega-\omega ll'}{c}(\bar{\mathfrak{n}}'\,\bar{\rho}')}=\sum_n Q_{ln}\,\chi^n(p')$$

berechnen. Daraus ergibt sich:

$$\vec{J}(p,p')=\int_0^\infty r\,d\,r\int_0^{2\pi}d\varphi\Big\{(\mathfrak{m},\alpha_4\,\vec{\alpha})\,\chi^l(p)\,\alpha_4\,\vec{\alpha}\,\chi^{l'*}(p')-$$
$$-\chi^l(p)\,\alpha_4\,\vec{\alpha}\,(\mathfrak{m},\alpha_4\,\vec{\alpha})\,\chi^{l'*}(p')\Big\}\,e^{i\left(\bar{\mathfrak{n}}\frac{\omega}{c}-\bar{\mathfrak{n}}'\frac{\omega-\omega ll'}{c},\,\bar{\rho}'\right)}. \quad (18)$$

Das Integral (18) besitzt nur dann von Null verschiedene Werte, wenn

$$\bar{\mathfrak{n}}\frac{\omega}{c} - \bar{\mathfrak{n}}'\frac{\omega - \omega_{ll'}}{c} = 0 \tag{19}$$

ist.

Man kann die Integration über p, p' und z auf Grund des Fourierschen Integraltheorems ausführen. Es folgt dann:

$$\mathfrak{A}' = \frac{\lambda}{\omega R} e^{-i(\omega - \omega_{ll'})\left(z - \frac{R}{c}\right)} \int \frac{dP}{A} \int\int \frac{\vec{J}(p, p')}{A'} e^{-\frac{i}{\hbar}(P - P')z} dz\, dP' =$$

$$= \frac{2\,\hbar \cdot \pi \lambda}{R\omega} e^{-i(\omega - \omega_{ll'})\left(z - \frac{R}{c}\right)} \int \frac{dP}{A A'} \vec{J}(P, P), \tag{20}$$

worin

$$P = p - \gamma' \frac{E_l + \hbar\omega}{c},$$

$$P' = p' - \gamma' \frac{E_{l'}}{c}$$

ist. A und A' bezeichnen die Ableitungen $\frac{\partial P}{\partial p}$ und $\frac{\partial P'}{\partial p'}$. p' ist dann den Gleichungen

$$P = P',$$

$$E_l + \hbar\omega = E_{l'} + \hbar\omega' \tag{21}$$

entnommen.

Gl. (19) und (21) sind dann identisch mit den Compton-Debyeschen Relationen. Für den Fall $2\pi\hbar\omega \ll \mu c^2$ und $p = 0$ erhält man daraus:

$$\Delta\nu = \frac{2\pi\hbar\nu^2}{\mu c^2}(1 - \cos\vartheta) + 2\pi\bar{\omega}\Delta j, \tag{22}$$

wobei $\bar{\omega} = \frac{\varepsilon H}{4\pi\mu c}$ ist und ϑ den Winkel zwischen der Beobachtungsrichtung und der Wellennormale des einfallenden Lichtes bedeutet.

Man könnte also aus (22) den Schluss ziehen, dass neben dem zerstreuten Comptonlicht, welches dem freien Elektron entspricht, im magnetischen Felde noch ein zerstreutes Licht von der Art der Ramanstrahlung zu erwarten sei. Die Frequenz dieser „verschobenen" Linien wäre dann gleich der Summe bzw. Differenz der Frequenz der Comptonstrahlung und der Frequenz, die dem Übergang zwischen den stationären Zuständen entspricht. Wir wollen nun die Intensitätsverhältnisse der beiden Linienarten berechnen.

IV. Nach Gordon[1]) findet man aus (29) für einen einzelnen Übergang:

$$\mathfrak{A}' = \frac{2\pi\lambda\hbar}{R\omega} e^{-(i\omega - \omega_{ll'})\left(t - \frac{R}{c}\right)} \frac{\overrightarrow{J(P,P)}}{\sqrt{AA'}}. \tag{23}$$

Das Integral $\overrightarrow{J(P,P)}$ ist nur für den Übergang $m, j \to m, j$ von Null verschieden. Für die Übergänge $\Delta m \neq 0$ und $\Delta j \neq 0$ ist $\overrightarrow{J(P,P)} = 0$[2]). Mit anderen Worten: Das magnetische Feld übt keinen Einfluss auf die Frequenz des gestreuten Lichtes aus.

Für den Übergang $m, j \to m, j$ ergibt sich:

$$B = \frac{4\left(1 + \frac{1}{kk'}\right) w\hbar j + \left[\left(\frac{1}{k} \cdot \frac{E_l + E_0}{c} - p\right)\right.}{\sqrt{4\left(1 + \frac{1}{k^2}\right) w\hbar j + \left(\frac{1}{k}\frac{E_l + E_0}{c} - p\right)^2 + \left(\frac{E_l - E_0}{c} - \frac{p}{k}\right)^2}} \cdot$$

$$\cdot \frac{\left.\left(\frac{1}{k'} \cdot \frac{E_{l'} + E_0}{c} - p'\right) + \left(\frac{E_l - E_0}{c} - \frac{p}{k}\right)\left(\frac{E_{l'} - E_0}{c} - \frac{p'}{k'}\right)\right]}{\sqrt{4\left(1 + \frac{1}{k'^2}\right) w\hbar j + \left(\frac{1}{k'} \cdot \frac{E_{l'} + E_0}{c} - p'\right)^2 + \left(\frac{E_{l'} - E_0}{c} - \frac{p'}{k'}\right)^2}},$$

$$J_x = 2i\bar{\beta}B, \quad J_y = 2i\bar{\alpha}B, \quad J_z = 0. \tag{24}$$

Aus (22) erhält man den magnetischen Vektor der zerstreuten elektromagnetischen Welle:

$$\mathfrak{H}' = \mathrm{rot}\, \mathfrak{A}' = \frac{a\,\varepsilon^2\pi}{cR\omega}\sqrt{\frac{E_{l'}}{\mu c^2}}\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)[\mathfrak{n}', \overrightarrow{J}(P,P)]. \tag{25}$$

Dadurch wird die Polarisation und die Intensität des zerstreuten Lichtes bestimmt. Demnach ist die Intensität proportional der Grösse $|\overrightarrow{J}|^2 = |B|^2$. Weil aber $w\hbar$ von der Grössenordnung $5{,}1 \cdot 10^{-47}\,H$, also im Vergleich mit anderen Grössen in (24) klein ist, so ergibt sich daraus, dass die Intensität der Compton-Linien, wenigstens für die praktisch erreichbaren Feldstärken, von der Feldstärke unabhängig und der Intensität der Linien im verschwindenden magnetischen Felde gleich ist. Auch

---

[1]) W. Gordon, ZS. f. Phys. *40*, 117, 1927.

[2]) Vgl. Anmerkung.

die Intensität wird also vom magnetischen Felde nicht beeinflusst. Dieses Resultat ist in voller Übereinstimmung mit dem Versuchsergebnis von Bothe.

Das Elektron verhält sich also im magnetischen Felde und zwar in Bezug auf die Comptonstreuung so, als ob es frei wäre. Der Grund dieses Verhaltens ist in der Tatsache zu suchen, dass das Elektron im magnetischen Felde noch eine von demselben unbeeinflusste Bewegungsrichtung besitzt. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit der Absorption und der Emission gleich Null.

Zum Schluss sei es mir erlaubt, Herrn Prof. Dr. S. Szczeniowski für sein förderndes und lebhaftes Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, sowie für seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Institut für theoretische Physik der Universität Lwów.

Eingegangen am 30. Juni 1934.

Anmerkung. Die genaue Berechnung zeigt, dass auch die Übergänge $m, j \rightarrow m+1, j+1$ und $m, j \rightarrow m-1, j-1$ erlaubt sind. Für die Übergänge $m, j \leftrightarrows m+1, j+1$ erhält man, falls $m > 0$ ist:

$$B = \frac{4\sqrt{\frac{w\hbar\, m^2}{j}}\left[\left(\frac{1}{k'}\cdot\frac{E_{l'}+E_0}{c}-p'\right)+\right.}{\sqrt{4\left(1+\frac{1}{k^2}\right)w\hbar\, j+\left(\frac{1}{k}\cdot\frac{E_l+E_0}{c}-p\right)^2+\left(\frac{E_l-E_0}{c}-\frac{p}{k}\right)^2}\,\cdot}$$
$$\frac{\left.+\frac{1}{k}\left(\frac{E_{l'}-E_0}{c}-\frac{p'}{k'}\right)\right]}{\cdot\sqrt{4\left(1+\frac{1}{k'^2}\right)w\hbar\,(j+1)+\left(\frac{1}{k'}\cdot\frac{E_{l'}+E_0}{c}-p'\right)^2+\left(\frac{E_{l'}-E_0}{c}-\frac{p'}{k'}\right)^2}} \qquad (26)$$

und falls $m < 0$ ist:

$$B = \frac{2\sqrt{\frac{w\hbar}{j}}\left[\left(\frac{1}{k'}\cdot\frac{E_{l'}+E_0}{c}-p'\right)+\right.}{\sqrt{4\left(1+\frac{1}{k^2}\right)w\hbar\, j+\left(\frac{1}{k}\cdot\frac{E_l+E_0}{c}-p\right)^2+\left(\frac{E_l+E_0}{c}-\frac{p}{k}\right)^2}\,\cdot}$$
$$\frac{\left.+\frac{1}{k}\left(\frac{E_{l'}-E_0}{c}-\frac{p'}{k'}\right)\right]}{\cdot\sqrt{4\left(1+\frac{1}{k'^2}\right)w\hbar\,(j+1)+\left(\frac{1}{k'}\cdot\frac{E_{l'}+E_0}{c}-p'\right)^2+\left(\frac{E_{l'}-E_0}{c}-\frac{p'}{k'}\right)^2}}. \qquad (27)$$

Dabei ist: $J_x = J_y = -2\, i\, \bar{\gamma}\, B, \quad J_z = -(\bar{\alpha} + i\, \bar{\beta})\, B.$

Wenn wir die Gl. (24) mit (26) und (27) vergleichen, so finden wir, dass die Intensitätsverhältnisse der „verschobenen" Linien und der Comptonlinien von der Grössenordnung $w\hbar$ also verschwindend klein sind.

A. R u b i n o w i c z

Über das Kirchhoffsche Beugungsproblem für Elektronenwellen.

O zagadnieniu dyfrakcyjnem dla fal elektronowych D i r a c a.

S t r e s z c z e n i e.

Na założeniach, które w optyce prowadzą do K i r c h h o f f a teorji uginania światła, można w mechanice falowej oprzeć teorję uginania fal elektronowych D i r a c a.

Przy pomocy funkcyj, przedstawiających punktowe źródła elektronowe (§ 1) oraz elektrycznego równania ciągłości dla pól falowych D i r a c a, otrzymujemy w wypadku elektronów swobodnych równania wyznaczające w pewnej przestrzeni R poszczególne składowe u_ν funkcji falowej D i r a c a przez całki powierzchniowe na powierzchni zamkniętej F, ograniczającej R. W funkcjach podcałkowych tych całek występują wyłącznie tylko składowe D i r a c a u_ν na powierzchni F, a nie też ich pochodne przestrzenne. Okazuje się przytem, że również w wypadku, gdy zamiast składowych u_ν wstawimy w naszych całkach na powierzchni F wartości dowolne U_ν otrzymujemy rozwiązania równań D i r a c a, których wartości jednak przy zbliżaniu się do F nie są w ogólności zbieżne do podstawionych na F wartości U_ν (§ 2).

Do grupy zagadnień zasady K i r c h h o f f a - H u y g e n s a dochodzimy, stosując nasze całki powierzchniowe nie do powierzchni zamkniętej F, lecz do powierzchni f, posiadającej brzeg B i wstawiając dla U_ν składowe rozwiązania równań D i r a c a. Dla funkcyj tą drogą otrzymanych charakterystyczny jest przedewszystkiem fakt, że przy odkształcaniu powierzchni f wartości ich tak długo w danym punkcie przestrzennym A się nie zmieniają, jak długo tylko pozostaje niezmieniony brzeg B powierzchni f i jak długo f nie przechodzi przez A. Gdy jednak przy deformacji f

powierzchnia ta przejdzie przez A, nowe wartości składowych w tym punkcie różnią się od pierwotnych o $\pm U_v$. Stąd wynika, że gdy przez stałą powierzchnię f przechodzi A, rozwiązanie zagadnienia Kirchhoffa-Huygensa doznaje skoku o $\pm U_v$ (§ 3).

Dany skok na f określa jednoznacznie rozwiązanie równań Diraca, o ile wykluczymy źródła elektronowe na krawędzi B i zażądamy, by fale elektronowe w nieskończoności posiadały amplitudy dążące do zera oraz odpowiadały w pewnem określonem przybliżeniu elektronom poruszającym się w kierunku do nieskończoności (§ 4).

Całki powierzchniowe, przedstawiające poszczególne składowe Diraca, można tak przekształcić, że składowe małe (wzgl. wielkie) wyrażają się przez całki powierzchniowe, zawierające w funkcjach podcałkowych tylko składowe małe (wzgl. wielkie) oraz ich pierwsze pochodne przestrzenne (§ 5).

Opierając się na tem przekształceniu naszych całek powierzchniowych, dochodzimy w wypadku punktowych źródeł elektronowych do bardzo przejrzystego rozwiązania zagadnienia uginania fal elektronowych na zasłonie Kirchhoffa. Rozwiązanie to wyrazić możemy przez funkcję skalarną U, która w optyce równania drgań $\Delta u + k^2 u = 0$ podaje rozwiązanie analogicznego zagadnienia Kirchhoffa, oraz przez pewną funkcję wektorową $\mathfrak{b}$. Funkcję U rozłożyć możemy na falę wprost padającą, która opisuje rozchodzenie się fal zgodnie z optyką geometryczną, oraz na falę ugięcia, którą możemy interpretować jako rozpraszanie fali wprost padającej przez krawędź zasłony. Takiemu rozpraszaniu odpowiada też $\mathfrak{b}$ Zrozumiałe więc jest, że poszczególne składowe całkowitego rozwiązania zagadnienia Kirchhoffa dla fal elektronowych, złożyć można z fal wprost padających oraz fal ugiętych. Fale wprost padające odpowiadają rozprzestrzenianiu się elektronów swobodnych oraz zupełnemu pochłanianiu ich bez odbicia przez zasłonę. Fale ugięcia można natomiast interpretować jako rozpraszanie fal wprost padających na krawędzi zasłony. Dla fal ugięcia zasłona Kirchhoffa jest zupełnie przeźroczysta. W pierwszem przybliżeniu (o ile stosowalna jest metoda fazy stacjonarnej do obliczania całek po krawędzi zasłony) można fale ugięcia uważać jako powstałe przez odbijanie się fal wprost padających na krawędzi zasłony (§ 6).

Rękopis otrzymany dn. 8 lipca 1934.

Im Gegensatz zur Ladung und Masse kann man nach Bohr[1]) den Spin eines geladenen Elementarteilchens nicht zu seinen vom Standpunkte der klassischen Physik definierbaren Eigenschaften rechnen. Wäre nämlich der Spin klassisch definierbar, so müsste man ja zu seiner Messung eine Versuchsanordnung angeben können, deren Theorie ausschliesslich auf den Grundlagen der klassischen Physik beruhte. Eine „klassische" Auswertung eines solchen Versuches würde aber zu Fehlresultaten führen, da die klassisch berechenbaren Spineffekte von der gleichen Grössenordnung sind wie die Effekte, die von der in der klassischen Physik nicht berücksichtigten Wellennatur der Materie herrühren. Hingegen kann es wohl möglich sein, mit Hilfe eines solchen Versuches (z. B. des Stern-Gerlachschen Versuches) den Spin von geladenen Elementarteilchen zu ermitteln, falls man bei seiner Auswertung der Wellennatur der Materie Rechnung trägt, also z. B. beim Stern-Gerlachschen Versuch die Beugungseffekte mit in Rechnung setzt. Um eben eine solche vollständige Theorie des Stern-Gerlachschen Versuches geben zu können, werden im folgenden die Beugungserscheinungen von Diracschen Elektronenwellen vom Standpunkte der Kirchhoffschen Beugungstheorie untersucht und zwar zunächst im Falle, wo keine äusseren Felder vorhanden sind.

Ebenso wie in der Optik kann man auch hier bei jeder Komponente der Diracschen Funktion das Wellenfeld, das die Kirchhoffsche Beugungserscheinung darstellt, in zwei Teile zerlegen: in die direkt einfallende und die Beugungs-Welle. Die direkt einfallenden Wellen der einzelnen Komponenten würden dabei, wenn nur sie allein vorhanden wären, alle zusammen eine Strom- und Ladungsverteilung ergeben, wie sie der freien Ausbreitung der Elektronen entspricht, wobei jedoch der „Kirchhoffsche schwarze Schirm" die auf ihn auffallenden Elektronen vollständig ohne jede Reflexion absorbiert. Die so entstehende Strom- und Ladungsverteilung ist somit diskontinuierlich und entspricht vollkommen der Lichtverteilung nach der geometrischen Optik beim entsprechenden optischen Beugungsproblem: Durch die beugende Öffnung im Schirme dringt (falls eine punktförmige Elektronenquelle vorausgesetzt wird) ein Elektronenkegel hindurch (entsprechend dem Lichtkegel der Optik), der sprunghaft (an der Schattengrenze der Optik) in einen strom- und ladungsfreien Raum (Schattenraum der Optik) übergeht. Die Beugungswellen der einzelnen Komponenten kann man sich aus Elementarwellen zusammengesetzt

[1]) N. Bohr, Atomtheorie und Naturbeschreibung, Berlin 1931; Journ. Chem. Soc., 349, 1932; Atti del convegno di fisica nucleare, Rom 1932. Vgl. auch N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) *124*, 425, 1929; C. G. Darwin, ebenda *130*, 632, 1930; W. Pauli, Helv. Phys. Acta *5*, 179, 1932.

denken, die ihren Ursprung in den Punkten des beugenden Randes besitzen. Da die Lösung des Beugungsproblems in der Schattengrenze stetig ist, müssen hier die Beugungswellen unstetig sein, um die Unstetigkeiten der einfallenden Wellen zu kompensieren. Ferner zeigt es sich, dass der Kirchhoffsche schwarze Schirm auch hier, ebenso wie in der Optik, für die Beugungswellen vollständig durchsichtig ist. Schliesslich kann man sich sehr anschaulich die Beugungswelle in erster Näherung, d. h. soweit man zu ihrer angenäherten Berechnung die Methode der stationären Phase verwenden darf, durch eine Reflexion am Schirmrande entstanden denken.

§ 1. *Punktförmige Elektronenquellen.* Im folgenden werden wir es ausschliesslich mit kräftefreien Bewegungen von Diracschen Elektronen zu tun haben. Setzen wir den Zeitfaktor in der Gestalt $e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ voraus (E = relativistische Energie der kräftefreien Bewegung, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$), so lauten die Diracschen Differentialgleichungen für die zeitfreien Ortsfunktionen u_1, u_2, u_3, u_4:

$$\begin{aligned} i\mu a\, u_1 + \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right) u_4 + \frac{\partial u_3}{\partial z} &= 0, \\ i\mu a\, u_2 + \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) u_3 - \frac{\partial u_4}{\partial z} &= 0, \\ i\frac{\mu}{a} u_3 + \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right) u_2 + \frac{\partial u_1}{\partial z} &= 0, \\ i\frac{\mu}{a} u_4 + \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) u_1 - \frac{\partial u_2}{\partial z} &= 0. \end{aligned} \tag{1}$$

Bezeichnet $E_0 = m_0 c^2$ die Ruhenergie des Elektrons, $\varepsilon = \frac{E}{E_0}$, so bedeutet hier:

$$a = \sqrt{\frac{\varepsilon+1}{\varepsilon-1}}, \qquad \mu = \frac{m_0 c}{\hbar}\sqrt{\varepsilon^2 - 1}. \tag{1a}$$

Ist v die Geschwindigkeit des Elektrons und setzt man $\beta = \frac{v}{c}$, so wird $\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ und daher:

$$a = \frac{1+\sqrt{1-\beta^2}}{\beta}, \quad \mu = \frac{m_0 c}{\hbar}\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{1b}$$

Da $p = \frac{m_0 c \beta}{\sqrt{1-\beta^2}}$ den Impuls des Elektrons darstellt, so ist, im Sinne der de Broglieschen Relation $p\lambda = h$ (λ = Wellenlänge der Elektronenwellen), μ als $\frac{2\pi}{\lambda}$ anzusprechen. a ist nach (1b) eine Zahl, die für kleine Elektronengeschwindigkeiten ($\beta << 1$) gleich $\frac{c}{v}$, also sehr gross ist, für grosse Elektronengeschwindigkeiten ($\beta \sim 1$) aber auf 1 herabsinkt.

Ist ψ eine Lösung der Schwingungsgleichung $\Delta\psi + \mu^2\psi = 0$ und identifiziert man die in einer Zeile des quadratischen Schemas

$$\begin{array}{llll} \frac{\mu}{a}\psi, & 0, & +i\frac{\partial\psi}{\partial z}, & +i\left(\frac{\partial}{\partial x}+i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi, \\ 0, & \frac{\mu}{a}\psi, & +i\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi, & -i\frac{\partial\psi}{\partial z}, \\ +i\frac{\partial\psi}{\partial z}, & +i\left(\frac{\partial}{\partial x}+i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi, & \mu a\psi, & 0, \\ +i\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi, & -i\frac{\partial\psi}{\partial z}, & 0, & \mu a\psi. \end{array} \tag{2}$$

auftretenden Funktionen der Reihe nach mit u_1, u_2, u_3, u_4, so stellen sie, wie man unmittelbar verifizieren kann, eine Lösung von (1) dar.

Von besonderem Interesse sind für uns diejenigen speziellen Lösungen von der Form (2), die punktförmigen und zwar einfachen (im Gegensatz zu Doppel- und noch höheren mehrfachen) Elektronenquellen entsprechen. Bezeichnen wir mit x_Q, y_Q, z_Q, die Koordinaten der Elektronenquellen, so liefert uns (2) mit

$$\psi = \Psi = \frac{e^{+i\mu\rho}}{\rho}, \quad \rho^2 = (x-x_Q)^2 + (y-y_Q)^2 + (z-z_Q)^2, \tag{2a}$$

die gesuchten Funktionen. Bildet man nämlich mit (2a) die (2) entsprechenden elektrischen Ströme (vgl. die nachfolgende Gl. (3a)), so erhält man:

$$\begin{array}{ll} \mathfrak{j}^{(1)} = -\frac{2\mu e}{a}\left(\frac{\mu}{\rho^2}\bar{\rho} - \frac{[\mathfrak{k}\,\bar{\rho}]}{\rho^3}\right), & \mathfrak{j}^{(3)} = a^2\,\mathfrak{j}^{(1)}, \\ \mathfrak{j}^{(2)} = -\frac{2\mu e}{a}\left(\frac{\mu}{\rho^2}\bar{\rho} + \frac{[\mathfrak{k}\,\bar{\rho}]}{\rho^3}\right), & \mathfrak{j}^{(4)} = a^2\,\mathfrak{j}^{(2)}, \end{array} \tag{2b}$$

wobei $\mathfrak{j}^{(\nu)}$ den der ν-ten Zeile in (2) entsprechenden Strom bezeichnet. $\mathfrak{k}$ bzw. $\bar{\rho}$ sind die Einheitsvektoren in der Richtung der z-Achse bzw. in der Richtung von ρ. Man erkennt, dass die $\mathfrak{j}^{(\nu)}$ in einer Entfernung ρ, die gross ist gegen $\frac{1}{\mu}=\frac{\lambda}{2\pi}$, kugelsymmetrischen radialen elektrischen Strömen entsprechen. Allen diesen Lösungen ist $j=\frac{1}{2}$ zugeordnet. Ferner entspricht den beiden ersten Zeilen $l=1$ und $m=+\frac{1}{2}$ bzw. $m=-\frac{1}{2}$ und den beiden letzten Zeilen $l=0$ und $m=+\frac{1}{2}$ bzw. $m=-\frac{1}{2}$. Da $\mathfrak{j}^{(1)}$ bzw. $\mathfrak{j}^{(2)}$ sich von $\mathfrak{j}^{(3)}$ bzw. $\mathfrak{j}^{(4)}$ nicht wesentlich unterscheidet, so kommen in der Stromverteilung nur die Unterschiede in den m, nicht aber die in den l-Quantenzahlen zur Geltung.

§ 2. *Darstellung der Lösungen durch Flächenintegrale.* Eine Darstellung von Lösungen der Diracschen Gleichungen (1) in einem Raume R durch ihre Randwerte auf der Begrenzung F von R erhält man mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung für die elektrischen Ladungen. Sind u_1, u_2, u_3, u_4 und v_1, v_2, v_3, v_4 die Ortsfunktionen zweier zum gleichen Energiewert gehörigen Lösungen und bezeichnet man die Bildung des konjugiert-komplexen Wertes durch einen Stern, so ergibt in diesem Falle (da nun die Ladungsdichte konstant ist) die Kontinuitätsgleichung die Relation:

$$div\,\mathfrak{j}=0, \tag{3}$$

wobei bis auf den konstanten Faktor ce:

$$\begin{aligned} j_x &= v_1^*u_4+v_2^*u_3+v_3^*u_2+v_4^*u_1\,, \\ j_y &= i\,(-v_1^*u_4+v_2^*u_3-v_3^*u_2+v_4^*u_1), \\ j_z &= v_1^*u_3-v_2^*u_4+v_3^*u_1-v_4^*u_2\,. \end{aligned} \tag{3a}$$

Sind nun in einem Raume R mit der Begrenzung F die beiden Lösungen u und v regulär und bezeichnen wir mit ξ, η, ζ die Richtungskosinus der inneren Normalen an F, so gilt nach dem Gaussschen Satze:

$$\int_F \mathfrak{j}_n\,df=\int_F (j_x\xi+j_y\eta+j_z\zeta)\,df=0. \tag{4}$$

Wir wählen nun für v eine spezielle Lösung von (1), die eine kugelförmige im Aufpunkte A (mit den Koordinaten x_A, y_A, z_A) konvergierende Elektronensenke darstellt. Wie der Vergleich mit (2a) lehrt, muss man, um diese Lösung zu erhalten, in (2)

$$\psi = \Phi = \frac{e^{-i\mu r}}{r}, \quad r^2 = (x - x_A)^2 + (y - y_A)^2 + (z - z_A)^2, \tag{2b}$$

setzen. Die mit (2b) gebildete, der ν-ten Zeile in (2) entsprechende Lösung soll in der Folge mit $V_1^{(\nu)}, V_2^{(\nu)}, V_3^{(\nu)}, V_4^{(\nu)}$ bezeichnet werden.

Verwendet man nun für die v_n in (3a) und (4) die Lösungen $V_n^{(\nu)}$, so ist der Punkt A, falls er im Innern von F liegt, durch eine ihn umgebende Fläche K auszuschliessen. Statt (4) gilt dann:

$$\int_K \mathfrak{j}_n \, df + \int_F \mathfrak{j}_n \, df = 0. \tag{4a}$$

Wir wählen nun für K eine Kugelfläche mit dem Mittelpunkte in A und lassen ihren Radius r gegen Null gehen. Da die Lösungen u_ν im Punkte A als regulär vorausgesetzt werden und $df = r^2 d\omega$ ist ($d\omega$ = Raumwinkelelement), so geben im Grenzfalle des verschwindenden Kugelradius r nur jene Glieder von $V_\mu^{(\nu)}$ einen nichtverschwindenden Beitrag zu dem Integrale über K, die wie $1/r^2$ in A unendlich werden. Da auf der Kugel K, $\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \xi \frac{e^{-i\mu r}}{r}\left(-i\mu - \frac{1}{r}\right)$ ist, so genügt es für $V_1^{(1)}, V_2^{(1)}, V_3^{(1)}, V_4^{(1)}$ z. B. $0, 0, -i\zeta \frac{e^{-i\mu r}}{r^2}, -i(\xi + i\eta)\frac{e^{-i\mu r}}{r^2}$ zu setzen. Nun gilt aber nach (3a):

$$\int \mathfrak{j}_n \, df = \int \Big\{ u_1 \left[(\xi + i\eta) V_4^{(\nu)*} + \zeta V_3^{(\nu)*}\right] + u_2 \left[(\xi - i\eta) V_3^{(\nu)*} - \zeta V_4^{(\nu)*}\right] +$$
$$+ u_3 \left[(\xi + i\eta) V_2^{(\nu)*} + \zeta V_1^{(\nu)*}\right] + u_4 \left[(\xi - i\eta) V_1^{(\nu)*} - \zeta V_2^{(\nu)*}\right]\Big\} df.$$

Beachtet man dass $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = 1$ ist, so erhält man bei Verwendung von $V_1^{(1)}, V_2^{(1)}, V_3^{(1)}, V_4^{(1)}$, z. B.:

$$\int_K \mathfrak{j}_n \, df = \int_K \Big\{ u_1 i \left[(\xi + i\eta)(\xi - i\eta) + \zeta^2\right] \frac{e^{+i\mu r}}{r^2} + u_2 i \Big[(\xi - i\eta)\,\zeta -$$
$$- \zeta\,(\xi - i\eta)\Big] \frac{e^{+i\mu r}}{r^2} + u_3 \cdot 0 + u_4 \cdot 0 \Big\} df = \int_K u_1 i e^{+i\mu r} d\omega.$$

Für verschwindenden Kugelradius ergibt somit das Integral über die Ku-

gel K mit Rücksicht darauf, dass $\int\limits_K d\omega = 4\pi$ ist, den Wert $4\pi i\, u_1$ im Punkte A. Allgemein gilt, dass bei Verwendung von $V_1^{(\nu)}, V_2^{(\nu)}, V_3^{(\nu)}, V_4^{(\nu)}$:

$$\lim_{r\to 0} \int\limits_K \mathfrak{j}_n\, df = 4\pi i\; u_\nu (x_A, y_A, z_A) \tag{6}$$

wird. Wir erhalten somit im Falle, dass der Punkt A im Innern der Fläche F liegt, aus (4a), (5) und (6):

$$u_\nu (x_A, y_A, z_A) = -\frac{1}{4\pi} \int\limits_F \Big\{ u_1 \Big[(\xi + i\eta) V_4^{(\nu)*} + \zeta V_3^{(\nu)*} \Big] + u_2 \Big[(\xi - i\eta) V_3^{(\nu)*} - \zeta V_4^{(\nu)*} \Big] + u_3 \Big[(\xi + i\eta) V_2^{(\nu)*} + \zeta V_1^{(\nu)*} \Big] + u_4 \Big[(\xi - i\eta) V_1^{(\nu)*} - \zeta V_2^{(\nu)*} \Big] \Big\} df. \tag{7}$$

Befindet sich dagegen A ausserhalb der Fläche F, so verschwindet das obige Integral. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Randwerte der u_ν auf F einer innerhalb und auf F regulären Lösung der Dirac schen Gleichungen (1) entnommen wurden.

Man sieht aber auch leicht ein, dass (7) auch in dem Falle eine Lösung der Dirac schen Gleichungen (1) darstellt, wenn man in (7) auf F für die u_ν beliebige Funktionswerte einsetzt. Die Abhängigkeit der $u_\nu (x_A, y_A, z_A)$ von x_A, y_A, z_A wird ja durch die Abhängigkeit der

$$V_\mu^{(1)*},\ V_\mu^{(2)*},\ V_\mu^{(3)*},\ V_\mu^{(4)*} \qquad (\mu = \text{const}) \tag{8}$$

von den gleichen Koordinaten gegeben. Denkt man sich nun das Schema (2) für die $V_\mu^{(\nu)*}$ hingeschrieben, so sind die Funktionswerte (8) der μ-ten Kolonne dieses Schemas zu entnehmen. Diese letztere ist aber mit der μ-ten Zeile des für die $V_\mu^{(\nu)}$ und zwar für die Koordinaten x_A, y_A, z_A hingeschriebenen Schemas (2) identisch, in dem nur statt Φ die Funktion Φ^* auftritt. In dem Schema für die $V_\mu^{(\nu)*}$ sind ja zwar die Vorzeichen von i gegenüber dem Schema (2) geändert, andererseits wird aber auch eine weitere Vorzeichenänderung dadurch bedingt, dass man nun die Abhängigkeit der Kolonnen des Schemas für die $V_\mu^{(\nu)*}$ von den x_A, y_A, z_A in Betracht zu ziehen hat und demgemäss in diesem Schema $\frac{\partial\Phi}{\partial x}$ z. B. durch $-\frac{\partial\Phi^*}{\partial x_A}$ zu ersetzen ist. Es braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden,

dass die mit beliebig vorgegebenen Randwerten hergestellte Lösung (7) bei der Annäherung an F nicht gegen die dort verwendeten Randwerte konvergiert.

§ 3. *Die Problemgruppe des H u y g e n s schen Prinzips.* Das beim H u y g e n s schen Prinzip in der Optik und auch hier bei den Elektronenwellen auftretende Problem nimmt in gewisser Weise eine Mittelstellung ein zwischen dem Falle, wo in (7) die in dem Integrale über F auftretenden u_ν einer vorgegebenen Lösung der D i r a c schen Gleichungen entnommen und dem Falle, wo sie willkürlich vorgeschrieben werden. Bei der in Rede stehenden Problemgruppe werden zwar die u_ν einer vorgegebenen Lösung der D i r a c schen Gleichungen entlehnt, die Integration wird jedoch nicht über eine geschlossene, sondern über eine berandete Fläche f erstreckt. Um

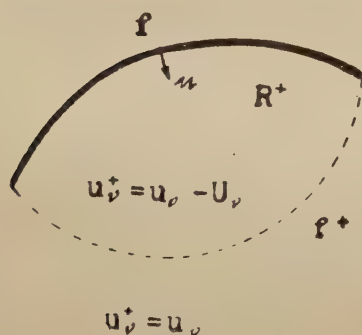


Abb. 1.

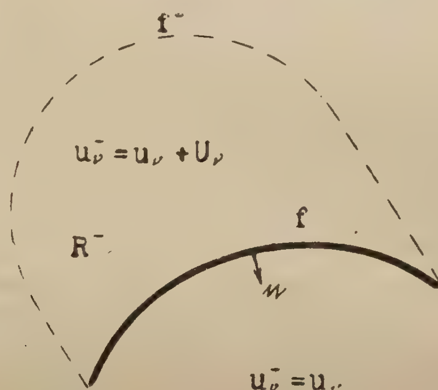


Abb 2.

die Eigenschaften der so hergestellten Lösung der D i r a c schen Gleichungen zu untersuchen, bezeichnen wir mit U_1, U_2, U_3, U_4 diejenige Lösung von (1), der wir die Randwerte u_ν auf f entnehmen. Denken wir uns nun die Fläche f in der positiven Richtung ihrer Normalen in eine Fläche f^+ (Abb. 1) deformiert, und zwar so, dass in dem Raume R^+ zwischen f und f^+ keine Singularität von U_1, U_2, U_3, U_4 enthalten ist. Bezeichnen wir da mit u_1^+, u_2^+, u_3^+, u_4^+ die Lösung der D i r a c schen Gleichungen, die man erhält, wenn man das Integral (7) über die Fläche f^+ erstreckt und hier die Funktionswerte von U_1, U_2, U_3, U_4 verwendet. Wird nun auf f^+ die Richtung der Normalen umgekehrt, so kann man auf den von den beiden Flächen f und f^+ eingeschlossenen Raum R^+ den Satz (7) anwenden. Er ergibt hier:

$$u_\nu - u_\nu^+ = U_\nu \quad \text{wenn } A \text{ innerhalb } R^+, \tag{9a}$$

$$u_\nu - u_\nu^+ = 0 \text{ wenn } A \text{ ausserhalb } R^+ \tag{9b}$$

gelegen ist. Ebenso erhält man im Falle dass f in der negativen Normalenrichtung in eine Fläche f^- (Abb. 2) deformiert wird, die zusammen mit f den Raum R^- einschliesst, für die f^- zugehörigen Funktionen u_ν^-:

$$u_\nu^- - u_\nu = U_\nu \text{ wenn } A \text{ innerhalb } R^-, \tag{10a}$$

$$u_\nu^- - u_\nu = 0 \text{ wenn } A \text{ ausserhalb } R^- \tag{10b}$$

sich befindet.

Denkt man sich, wie bisher, die Flächen f^+ und f^- durch eine Deformation der Fläche f entstanden, so bedeuten (9b) und (10b), dass bei einer Deformation von f die Funktionswerte u_ν sich nicht ändern, solange dabei die Fläche f den Punkt A, in dem wir die Funktionswerte betrachten, nicht schneidet. Überschreitet aber bei der Deformation f den Punkt A, so ergibt sich aus (9a), dass die Funktionswerte u_ν um $-U_\nu$ springen, falls die Deformation von f in der positiven Normalenrichtung erfolgt, und aus (10a), dass sie um $+U_\nu$ springen, falls die Deformation von f in der negativen Normalenrichtung stattfindet.

Betrachtet man die zu einer vorgegebenen fixen Fläche f und zu vorgegebenen Funktionen U_ν gehörigen Lösungen u_ν und fragt nun nach der Gesamtheit der gemäss den Dirac schen Gleichungen (1) aus diesen Funktionen zu erhaltenden regulären Fortsetzungen, so ergibt sich auf diese Frage aus (9a, b) und (10a, b) die nachstehende Antwort: Setzen wir etwa den Fall einer Fläche f^+ voraus (Abb. 1). u_ν und u_ν^+ sind dann im ganzen Raume ausserhalb R^+ miteinander identisch. Beim Durchgang durch die Punkte der Fläche f in der Richtung der positiven Normalen in den Raum R^+ hinein sind die Funktionen u_ν unstetig, während die Funktionen u_ν^+ sich dabei vollständig regulär verhalten. $u_\nu^+ = u_\nu - U_\nu$ stellen somit offenbar die regulären Fortsetzungen der Funktionen u_ν beim Durchgang durch f in der Richtung der positiven Normalen in den Raum R^+ dar. Analog stellen $u_\nu^- = u_\nu + U_\nu$ die gemäss den Dirac schen Gleichungen erfolgenden regulären Forsetzungen der u_ν beim Übertritt durch f in der Richtung der negativen Normalen in den Raum R^- dar (Abb. 2). Sind nun die Funktionen U_ν im ganzen Raume definiert, so wird der gesamte Wertvorrat der u_ν, der durch reguläre Fortsetzungen erhalten werden kann, gegeben durch:

$$u_\nu - n\, U_\nu \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots), \tag{11}$$

wo n die algebraische Summe der Durchgänge durch f bezeichnet, wobei

solche in der positiven bzw. negativen Normalenrichtung positiv bzw. negativ gezählt werden. Sind insbesondere die Funktionen u_ν im ganzen Raume eindeutig, so sind die Funktionen (11) in einem unendlichvielblätterigen Riemannschen Raume eindeutig, der eine einzige Verzweigungslinie besitzt, die mit der Berandung B von f identisch ist. Wir bemerken noch, dass falls der Rand B von f festgehalten wird, die Funktionen u_ν, wie oben gezeigt wurde, sich höchstens um ganze Vielfache von $\pm U_\nu$ unterscheiden können. Die Funktionen (11) sind somit in ihrer Gesamtheit schon durch die Berandung B der Fläche f und die Funktionen U_ν vollständig festgelegt. Es ist somit — falls es sich nur um die Gesamtheit der Funktionswerte handelt — ganz einerlei über welche Fläche f wir bei vorgegebenem Rande B, das Integral (7) erstrecken.

§ 4. *Eindeutigkeitsbeweis.* Für das Folgende ist es bequem, die Ausdrücke (7) für die einzelnen u_ν einer Umformung zu unterziehen. Beachtet man, dass, wie eine kurze Rechnung zeigt:

$$\begin{aligned}(\xi \pm i\eta)\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial x} \mp i\frac{\partial \Phi^*}{\partial y}\right) + \zeta\frac{\partial \Phi^*}{\partial z} &= \mathfrak{n}\,(grad\,\Phi^* \mp i\,rot\,\mathfrak{k}\,\Phi^*),\\ (\xi \mp i\eta)\frac{\partial \Phi^*}{\partial z} - \zeta\left(\frac{\partial \Phi^*}{\partial x} \mp i\frac{\partial \Phi^*}{\partial y}\right) &= \mp\, i\,\mathfrak{n}\;rot\,(\mathfrak{i} \mp i\,\mathfrak{j})\,\Phi^*,\end{aligned} \tag{12}$$

so erhält man aus (7) und (12):

$$\begin{aligned}
u_1 &= \frac{1}{4\pi}\int_F \Big\{u_1\Big(\frac{\partial\Phi^*}{\partial n} - i\,rot_n\mathfrak{k}\,\Phi^*\Big) - u_2\, i\, rot_n\,(\mathfrak{i} - i\,\mathfrak{j})\,\Phi^* + \\
&\qquad + u_3\, i\,\zeta\,\frac{\mu}{a}\,\Phi^* + u_4\, i(\xi - i\eta)\frac{\mu}{a}\Phi^*\Big\}\,df,\\
u_2 &= \frac{1}{4\pi}\int_F \Big\{-u_1\, i\, rot_n(\mathfrak{i} + i\,\mathfrak{j})\Phi^* + u_2\Big(\frac{\partial\Phi^*}{\partial n} + i\,rot_n\mathfrak{k}\,\Phi^*\Big) + \\
&\qquad + u_3\, i\,(\xi + i\eta)\frac{\mu}{a}\,\Phi^* - u_4\, i\,\zeta\,\frac{\mu}{a}\Phi^*\Big\}\,df,\\
u_3 &= \frac{1}{4\pi}\int_F \Big\{u_1\, i\,\zeta\,\mu\, a\,\Phi^* + u_2\, i\,(\xi - i\eta)\,\mu\, a\,\Phi^* \\
&\qquad + u_3\Big(\frac{\partial\Phi^*}{\partial n} - i\,rot_n\mathfrak{k}\,\Phi^*\Big) - u_4\, i\, rot_n(\mathfrak{i} - i\,\mathfrak{j})\,\Phi^*\Big\}\,df,\\
u_4 &= \frac{1}{4\pi}\int_F \Big\{u_1\, i\,(\xi + i\eta)\,\mu\, a\,\Phi^* - u_2\, i\,\zeta\,\mu\, a\,\Phi^* - \\
&\qquad - u_3\, i\, rot_n\,(\mathfrak{i} + i\,\mathfrak{j})\Phi^* + u_4\Big(\frac{\partial\Phi^*}{\partial n} + i\,rot_n\,\mathfrak{k}\,\Phi^*\Big)\Big\}\,df.
\end{aligned} \tag{13}$$

Nunmehr wollen wir an die Besprechung der Frage herantreten, inwieweit bei vorgegebenem Lösungssystem U_ν durch die Verzweigungseigenschaften (11) eine Lösung der D i r a c schen Gleichungen eindeutig bestimmt ist. Denken wir uns die Differenz zweier Lösungen (11) gebildet (sie heisse $\tilde{u}_\nu$), so ist sie im ganzen unendlichen Raume eindeutig. Sie ist hier auch stetig mit eventueller Ausnahme der Randkurve B. $\tilde{u}_\nu$ lässt sich somit durch (7) darstellen, wobei als Fläche F eine im Unendlichen verlaufende Fläche F_∞ und eine die Randkurve B beliebig eng umschliessende Zylinderfläche Z anzunehmen ist. Damit die u_ν im ganzen Raume eindeutig festgelegt sind, müssen die $\tilde{u}_\nu$ verschwinden. Dies ist der Fall, wenn sowohl die über F_∞ als auch die über Z erstreckten, $\tilde{u}_\nu$ darstellenden Integrale (7) verschwinden.

Das Integral über Z verschwindet sicher im Grenzfalle einer unendlich engen Umschliessung von B, wenn wir fordern, dass bei Annäherung an einen Punkt der Randkurve B

$$\lim_{R \to 0} R\, u_\nu = 0, \tag{14}$$

wird, wo R die Entfernung von diesem Punkte der Randkurve B bedeutet. Diese Bedingung begrenzt das Unendlichwerden der u_ν in den Punkten der Randkurve B. Die physikalische Bedeutung dieser Bedingung besteht darin, dass sie das Vorhandensein von Elektronenquellen in B ausschliesst.

Damit die Integrale über u_ν verschwinden, müssen Bedingungen erfüllt sein, die man im Anschluss an S o m m e r f e l d s[1]) Benennung der analogen Bedingungen bei der Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ als Endlichkeits- und Ausstrahlungsbedingungen bezeichen kann. Denken wir uns, dass die Fläche F_∞ eine Kugel mit dem Mittelpunkt im betrachteten Punkte x_A, y_A, z_A ist. Da die Normale $\mathfrak{n}$ dann gerade entgegengesetzt zu $\mathfrak{r}$ gerichtet ist, so ist $\frac{\partial \Phi^*}{\partial n} = -\frac{\partial \Phi^*}{\partial r}$. Ferner verschwinden $rot_n\, \mathfrak{k}\, \Phi^*$ und $rot_n (\mathfrak{i} + i\, \mathfrak{j})\, \Phi^*$ mit Rücksicht darauf, dass für jeden im Raume konstanten Vektor $\mathfrak{l}$: $rot\, \mathfrak{l}\, \Phi^* = \Phi^*\, rot\, \mathfrak{l} + [grad\, \Phi^*, \mathfrak{l}] = \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi^*}{\partial r} [\mathfrak{r}\, \mathfrak{l}]$ und $\mathfrak{n}$ antiparallel ist zu $\mathfrak{r}$. Da auf unserer Kugel df durch $r^2 d\omega$ gegeben wird, so erhält man somit, wenn man die u_ν in der Gestalt (13) voraussetzt und beachtet, dass $\frac{\partial \Phi^*}{\partial r} = \Phi^* \left(i\mu - \frac{1}{r} \right)$ ist, sicher ein Verschwinden des über F_∞ erstreckten Integrals, wenn *(Endlichkeitsbedingungen):*

---

[1]) A. S o m m e r f e l d, Jahresber. d. Deutsch. Math. Ver. *21*, 309, 1912.

$$\lim_{r \to \infty} u_\nu = 0 \tag{15}$$

ist und wenn weiter die Relationen *(Ausstrahlungsbedingungen)*:

$$\begin{aligned} \lim_{r \to \infty} r \left[a u_1 + (\xi_0 - i\eta_0) u_4 + \zeta_0 u_3 \right] &= 0, \\ \lim_{r \to \infty} r \left[a u_2 + (\xi_0 + i\eta_0) u_3 - \zeta_0 u_4 \right] &= 0, \\ \lim_{r \to \infty} r \left[\frac{1}{a} u_3 + (\xi_0 - i\eta_0) u_2 + \zeta_0 u_1 \right] &= 0, \\ \lim_{r \to \infty} r \left[\frac{1}{a} u_4 + (\xi_0 + i\eta_0) u_1 - \zeta_0 u_2 \right] &= 0, \end{aligned} \tag{16}$$

erfüllt sind. Dabei wurden in (16) statt der Richtungskosinus ξ, η, ζ der Normalen, die mit ihnen im Falle der Kugelfläche F_∞ bis auf das Vorzeichen gleichen Richtungskosinus ξ_0, η_0, ζ_0 von $\mathfrak{r}$ verwendet. Die Bedeutung der Ausstrahlungsbedingungen (16) ist nun leicht zu erkennen. Setzt man die hier auftretenden eckigen Klammern gleich null, so erhält man Bedingungen, die die Diracschen Gleichungen (1) für eine ebene, in der Richtung ξ_0, η_0, ζ_0 fortschreitende Welle ergeben. Da nämlich, wie schon erwähnt wurde, $\mu = \frac{2\pi}{\lambda}$ ist, so ist für solche ebene Wellen der Ansatz $u_\nu = A_\nu \, e^{i\mu(x\xi_0 + y\eta_0 + z\zeta_0)}$ zu machen, der in (1) eingesetzt die in Rede stehenden Relationen ergibt. Die Ausstrahlungsbedingungen (16) besagen demnach, in welcher Näherung die Funktionen u_ν im Unendlichen eine in der Richtung ξ_0, η_0, ζ_0 ins Unendliche fortschreitende (nicht aber eine von dort kommende) ebene Welle darstellen sollen. Es sei noch erwähnt, dass man leicht zeigen kann, dass wenn (15) und (16) erfüllt sind, das Integral über F_∞ auch bei beliebiger Gestalt dieser Fläche verschwindet [1]).

Zusammenfassend kann man nun behaupten: Durch die Verzweigungseigenschaften (11) ist bei vorgegebenen U_ν eine Lösung der Diracschen Gleichungen (1) eindeutig festgelegt, wenn sie in der Verzweigungskurve B nicht stärker unendlich wird als dies (14) fordert und wenn sie im Unendlichen die Endlichkeits- und Ausstrahlungsbedingungen (15) und (16) erfüllt.

---

[1]) Anm. b. d. Korr. Aus dem Obigen ist zu entnehmen, dass eine zeitlich periodische Lösung der feldfreien Diracschen Gleichungen identisch verschwindet, wenn sie im Endlichen keine Singularitäten aufweist und im Unendlichen den Endlichkeits- und Ausstrahlungsbedingungen genügt.

§ 5. *Eine Umformung der Flächenintegrale im Falle der Problemgruppe des H u y g e n s schen Prinzips.* Denkt man sich die Werte von u_ν auf F in (13) einer gegebenen Lösung der D i r a c schen Gleichungen entnommen, so können die Ausdrücke (13) noch weiter vereinfacht werden und zwar so, dass in den Integralen für die grossen bzw. kleinen Komponenten in den Integranden auch nur die grossen bzw. kleinen Komponenten auftreten. Dies wird dadurch erreicht, dass man in (13) in den Ausdrücken für u_1, u_2 bzw. u_3, u_4 mit Hilfe von (1) in den Integranden die Funktionen u_3, u_4 bzw. u_1, u_2 eliminiert. Wir wollen die Durchführung dieser Umformung am Beispiel des Integranden für u_1 vorführen. Dieser Integrand wird durch skalare Multiplikation des Ausdruckes

$$\mathfrak{J}=u_1\,grad\,\Phi^*-i\,u_1\,rot\,\mathfrak{k}\,\Phi^*-i\,u_2\,rot(\mathfrak{i}-i\,\mathfrak{j})\,\Phi^*+i\,u_3\,\mathfrak{k}\frac{\mu}{a}\,\Phi^*+i\,u_4\,(\mathfrak{i}-i\,\mathfrak{j})\,\frac{\mu}{a}\,\Phi^*$$

mit dem Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ der Richtung der Normalen erhalten. Nun ergibt (1) für den Ausdruck:

$$\mathfrak{J}_1=i\,u_3\,\mathfrak{k}\,\frac{\mu}{a}\,\Phi^*+i\,u_4\,(\mathfrak{i}-i\,\mathfrak{j})\,\frac{\mu}{a}\,\Phi^*=-\left\{\mathfrak{k}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x}-i\,\frac{\partial u_2}{\partial y}+\frac{\partial u_1}{\partial z}\right)+\right.$$

$$\left.+(\mathfrak{i}-i\,\mathfrak{j})\left(\frac{\partial u_1}{\partial x}+i\,\frac{\partial u_1}{\partial y}-\frac{\partial u_2}{\partial z}\right)\right\}\Phi^*=-\left\{grad\,u_1+i\left(\mathfrak{i}\,\frac{\partial u_1}{\partial y}-\mathfrak{j}\,\frac{\partial u_1}{\partial x}\right)-\right.$$

$$\left.-(\mathfrak{i}-i\,\mathfrak{j})\,\frac{\partial u_2}{\partial z}+\mathfrak{k}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x}-i\,\frac{\partial u_2}{\partial y}\right)\right\}\Phi^*.$$

Beachtet man, dass

$$rot\,\mathfrak{k}\,u_1=\mathfrak{i}\,\frac{\partial u_1}{\partial y}-\mathfrak{j}\,\frac{\partial u_1}{\partial x},$$

$$rot\,(\mathfrak{i}-i\,\mathfrak{j})\,u_2=i\,(\mathfrak{i}-i\,\mathfrak{j})\,\frac{\partial u_2}{\partial z}-i\,\mathfrak{k}\left(\frac{\partial u_2}{\partial x}-i\,\frac{\partial u_2}{\partial y}\right),$$

so wird

$$\mathfrak{J}_1=-\left\{grad\,u_1+i\,rot\,\mathfrak{k}\,u_1+i\,rot\,(\mathfrak{i}-i\,\mathfrak{j})\,u_2\right\}\Phi^*.$$

Da für einen im Raume konstanten Vektor $\mathfrak{l}$: $rot\,\mathfrak{l}\,\Phi^*\,u_\nu=u_\nu\,rot\,\mathfrak{l}\,\Phi^*+$ $+\Phi^*\,rot\,\mathfrak{l}\,u_\nu$ ist, so erhält man schliesslich:

$$\mathfrak{J}=u_1\,grad\,\Phi^*-\Phi^*\,grad\,u_1-i\,rot\,\mathfrak{k}\,u_1\,\Phi^*-i\,rot\,(\mathfrak{i}-i\,\mathfrak{j})\,u_2\,\Phi^*.$$

In ähnlicher Weise kann man die Integranden der übrigen Funktionen in (13) umformen und erhält so:

$$
\begin{aligned}
u_1 &= \frac{1}{4\pi}\int\limits_F \left\{ u_1 \frac{\partial \Phi^*}{\partial n} - \Phi^* \frac{\partial u_1}{\partial n} - i\, rot_n \Big((\mathfrak{i} - i\,\mathfrak{j})\, u_2 + \mathfrak{k}\, u_1 \Big) \Phi^* \right\} df, \\
u_2 &= \frac{1}{4\pi}\int\limits_F \left\{ u_2 \frac{\partial \Phi^*}{\partial n} - \Phi^* \frac{\partial u_2}{\partial n} - i\, rot_n \Big((\mathfrak{i} + i\,\mathfrak{j})\, u_1 - \mathfrak{k}\, u_2 \Big) \Phi^* \right\} df, \\
u_3 &= \frac{1}{4\pi}\int\limits_F \left\{ u_3 \frac{\partial \Phi^*}{\partial n} - \Phi^* \frac{\partial u_3}{\partial n} - i\, rot_n \Big((\mathfrak{i} - i\,\mathfrak{j})\, u_4 + \mathfrak{k}\, u_3 \Big) \Phi^* \right\} df, \\
u_4 &= \frac{1}{4\pi}\int\limits_F \left\{ u_4 \frac{\partial \Phi^*}{\partial n} - \Phi^* \frac{\partial u_4}{\partial n} - i\, rot_n \Big((\mathfrak{i} + i\,\mathfrak{j})\, u_3 - \mathfrak{k}\, u_4 \Big) \Phi^* \right\} df.
\end{aligned}
\tag{17}
$$

Setzt man voraus, dass F eine geschlossene Fläche ist, so gehen die Relationen (17), mit Rücksicht darauf, dass *div rot* $= 0$ ist, in

$$
u_\nu = \frac{1}{4\pi}\int\limits_F \left\{ u_\nu \frac{\partial \Phi^*}{\partial n} - \Phi^* \frac{\partial u_\nu}{\partial n} \right\} df \quad (\nu = 1, 2, 3, 4) \tag{18}
$$

über. In dieser Form lassen sich alle Lösungen der Schwingungsgleichung darstellen. Da unsere Funktionen u_ν ebenfalls Lösungen dieser Gleichung sind, erscheint es nicht verwunderlich, dass wir die Relationen (18) erhalten. Für berandete Flächen f liefert jedoch (18) im allgemeinen kein Lösungssystem der D i r a c schen Gleichungen. Man kann sich etwa an Beispielen davon überzeugen.

§ 6. *Beugungswelle einer punktförmigen Elektronenquelle.* Wird die Integration in (17) über eine berandete Fläche f erstreckt, so lassen sich diejenigen Teile der Integranden in (17), die die Rotationen enthalten, nach dem S t o k e s schen Satze unmittelbar in Randintegrale überführen. Dies steht im besten Einklang mit der Tatsache, dass das Lösungssystem (7) der D i r a c schen Gleichungen (1) samt seinen regulären Fortsetzungen nach (11) nur von der Berandung B der Fläche f, nicht aber von deren sonstigem Verlauf abhängt. Ob auch in der Darstellung (17) dieser Funktionen diese Unabhängigkeit von der speziellen Gestalt von f ausdrücklich ersichtlich gemacht werden kann, hängt nun nur davon ab, ob dies bei den Funktionen (18) — falls die Integrale hier über f erstreckt werden — möglich ist. Diese Frage soll hier nicht in der Allgemeinheit, in der sie soeben aufgeworfen wurde, untersucht werden, da dies für die uns interessierende Beugungstheorie von keiner Bedeutung ist. Wir behandeln nur den für die Beugungstheorie der Elektronenwellen wichtigen Spezialfall, wo die U_ν-Werte in den Integranden in (17) den punktförmigen Elek-

tronenquellen entsprechenden Funktionen (2) und (2a) entnommen werden. Unter dieser Annahme haben wir es dann im wesentlichen mit dem Integral

$$U = \frac{1}{4\pi} \int_f \left\{ \Psi \frac{\partial \Phi^*}{\partial n} - \Phi^* \frac{\partial \Psi}{\partial n} \right\} df, \left(\Psi = \frac{e^{i\mu\rho}}{\rho}\right) \quad (19)$$

und mit den Integralen

$$\frac{1}{4\pi} \int_f \left\{ \frac{\partial \Psi}{\partial p} \frac{\partial \Phi^*}{\partial n} - \Phi^* \frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial \Psi}{\partial p} \right\} df, \quad \left(\frac{\partial}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial z} \text{ oder } = \frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (19a)$$

zu tun.

Die Funktion U und die Gesamtheit ihrer regulären Fortsetzungen lässt sich nun in der nachstehenden Weise darstellen[1]):

$$U = n \Psi_A + u_B \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$$

wo Ψ_A den Wert der Funktion Ψ im betrachteten Punkte A bedeutet und u_B durch

$$u_B = \frac{1}{4\pi} \int_B \Psi_s \Phi^*_s \frac{\cos(n_s, r_s)}{1 + \cos(r_s, \rho_s)} \sin(\rho_s, ds)\, ds, \qquad \Psi_s = \frac{e^{i\mu\rho_s}}{\rho_s}, \quad \Phi_s^* = \frac{e^{i\mu r_s}}{r_s} \quad (20)$$

gegeben wird. Das Integral (20) ist über die Begrenzungskurve B der Fläche f zu erstrecken. Dabei bedeutet: ds ein Linienelement der Kurve B, ρ_s und r_s die Entfernung von dem Quellpunkte Q bzw. dem Aufpunkte A zum Randelement ds, $\mathfrak{n}$ die auf ρ_s und ds senkrecht stehende Normale, die so gelegen ist, dass ρ_s, ds und $\mathfrak{n}$ ein Rechtssystem bilden.

Die Integrale (19a) lassen sich auf U zurückführen. Die Differentialquotienten $\frac{\partial \Psi}{\partial p}$ nach den Koordinaten (p) des Integrationsgebietes sind durch die entsprechenden Differentialquotienten $-\frac{\partial \Psi}{\partial p_Q}$ nach den Koordinaten p_Q der punktförmigen Elektronenquelle Q ersetzbar, so dass die Integrale (19a)

$$-\frac{\partial U}{\partial p_Q} \quad (20a)$$

gleich sind.

---

[1]) A. Rubinowicz, Ann. d. Phys. 53, 257, 1917.

Setzt man in (17) die speziellen Lösungen (2) und (2a) ein, so kann man auch die Ausdrücke, auf die in (17) die Operation *rot* angewandt wird, vereinfachen und zwar mit Hilfe der Relationen:

$$(\mathfrak{i} \pm i\,\mathfrak{j})\left(\frac{\partial}{\partial x} \mp i\frac{\partial}{\partial y}\right)\Psi + \mathfrak{k}\frac{\partial \Psi}{\partial z} = grad\,\Psi \pm i\,[\mathfrak{k}, grad\,\Psi],$$

$$(\mathfrak{i} \pm i\,\mathfrak{j})\frac{\partial \Psi}{\partial z} - \mathfrak{k}\left(\frac{\partial}{\partial x} \pm i\frac{\partial}{\partial y}\right)\Psi = \mp i\,[\mathfrak{i} \pm i\,\mathfrak{j}, grad\,\Psi].$$

Bezeichnet man nun mit $u_1^{(\nu)}, u_2^{(\nu)}, u_3^{(\nu)}, u_4^{(\nu)}$ diejenige Lösung (17), die dadurch entsteht, dass man hier die ν-te Zeile des Schemas (2) mit $\psi = \Psi$ einsetzt, so lassen sich die $u_n^{(\nu)}$ bei Verwendung der abkürzenden Bezeichnungen:

$$C^Q_{x \pm iy} = \frac{i}{4\pi}\int_B \Phi^* \left[\mathfrak{i} \pm i\,\mathfrak{j}, grad\,\Psi\right] d\mathfrak{S}\,,\ D_{x \pm iy} = \frac{i}{4\pi}\int_B \Phi^*\,(\mathfrak{i} \pm i\,\mathfrak{j})\,\Psi\, d\mathfrak{S}$$

$$C^Q_{\pm z} = \frac{1}{4\pi}\int_B \Phi^* \left(grad\,\Psi \pm i\,[\mathfrak{k}, grad\,\Psi]\right) d\mathfrak{S},\ D_z = \frac{i}{4\pi}\int_B \Phi^*\,\mathfrak{k}\,\Psi\, d\mathfrak{S}\,. \qquad (21a)$$

und mit Rücksicht auf (19a) und (20a) in der folgenden Weise darstellen:

$$\begin{array}{llll}
\frac{\mu}{a}(U - D_z), & -\frac{\mu}{a}D_{x+iy}, & -i\frac{\partial U}{\partial z_Q} + C^Q_{-z}, & -i\left(\frac{\partial}{\partial x_Q} + i\frac{\partial}{\partial y_Q}\right)U - C^Q_{x+iy}, \\
-\frac{\mu}{a}D_{x-iy}, & \frac{\mu}{a}(U + D_z), & -i\left(\frac{\partial}{\partial x_Q} - i\frac{\partial}{\partial y_Q}\right)U - C^Q_{x-iy}, & +i\frac{\partial U}{\partial z_Q} + C^Q_{+z}, \\
-i\frac{\partial U}{\partial z_Q} + C^Q_{-z}, & -i\left(\frac{\partial}{\partial x_Q} + i\frac{\partial}{\partial y_Q}\right)U - C^Q_{x+iy}, & \mu a(U - D_z), & -\mu a D_{x+iy}, \\
-i\left(\frac{\partial}{\partial x_Q} - i\frac{\partial}{\partial y_Q}\right)U - C^Q_{x-iy}, & +i\frac{\partial U}{\partial z_Q} + C^Q_{+z}, & -\mu a D_{x-iy}, & \mu a(U + D_z).
\end{array} \qquad (21)$$

Dabei entspricht die ν-te Zeile dieses Schemas der Lösung $u_1^{(\nu)}, u_2^{(\nu)}, u_3^{(\nu)}, u_4^{(\nu)}$.

Definiert man durch

$$\mathfrak{d} = \frac{i}{4\pi}\int_B \Phi^*\,\Psi\, d\mathfrak{S} \qquad (21b)$$

die Vektorfunktion $\mathfrak{d}$, so sind mit ihrer Hilfe die Funktionen (21a), wie man leicht verifiziert, in der nachstehenden Weise darstellbar:

$$C^Q_{x \pm iy} = -(\mathfrak{i} \pm i\,\mathfrak{j})\,rot_Q\,\mathfrak{d}\,, \qquad D_{x \pm iy} = (\mathfrak{i} \pm i\,\mathfrak{j})\,\mathfrak{d}\,,$$

$$C^Q_{\pm z} = i\,div_Q\,\mathfrak{d} \mp \mathfrak{k}\,rot_Q\,\mathfrak{d}\,, \qquad D_z = \mathfrak{k}\,\mathfrak{d}\,.$$

Der Index Q bei den Operatoren rot_Q und div_Q soll dabei andeuten, dass sie an den Koordinaten des Quellpunktes Q angreifen. Die gesamte Lösung (21) lässt sich somit durch die skalare Funktion U und die Vektorfunktion $\mathfrak{b}$ ausdrücken.

Bezeichnet man mit $\mathfrak{j}^{(\nu)}$ die Stromverteilung, die der ν-ten Zeile von (21) entspricht, so gelten die Relationen:

$$\mathfrak{j}^{(3)} = a^2\,\mathfrak{j}^{(1)}, \mathfrak{j}^{(4)} = a^2\,\mathfrak{j}^{(2)}. \tag{22}$$

Es ist nämlich

$$u_1^{(\nu_0)}, u_2^{(\nu_0)}, u_3^{(\nu_0)}, u_4^{(\nu_0)}, \qquad (\nu_0 = 3 \text{ bzw. } 4),$$

identisch mit

$$u_1^{(\nu_1)}, u_2^{(\nu_1)}, a^2 u_3^{(\nu_1)}, a^2 u_4^{(\nu_1)}, \quad (\nu_1 = 1 \text{ bzw. } 2),$$

so dass aus (3a) unmittelbar das Bestehen von (22) folgt.

Die Relationen (22) sind formell identisch mit den Relationen (3b) für die Stromverteilung der Elektronenquellen. Aus der räumlichen Stromverteilung kann man somit auch bei der Kirchhoffschen Beugung von Elektronenwellen höchstens auf die Quantenzahl m der Elektronenquellen schliessen.

Was nun den Nachweis betrifft, dass die Lösungen (21) den beim Eindeutigkeitsbeweis auftretenden Bedingungen (14), (15) und (16) an der beugenden Kante B und im Unendlichen genügen, so ist zu bemerken: In der beugenden Kante B werden U und $\mathfrak{b}$ logarithmisch unendlich. Das gleiche Verhalten zeigen hier aber auch ihre Ableitungen nach den Koordinaten x_Q, y_Q, z_Q der Elektronenquelle Q und daher mit Rücksicht auf (21c) auch alle in (21) auftretenden Ausdrücke. Dies bedeutet aber, dass die Lösungen (21) den Bedingungen (14) in der beugenden Kante B entsprechen. Dass diese Lösungen auch die Endlichkeits- und Ausstrahlungsbedingungen (15) und (16) im Unendlichen erfüllen, ergibt sich aus der Tatsache, dass man sie ja auch in der Gestalt (13) darstellen kann, wenn man für die hier in den Integranden auftretenden $u_\mu^{(\nu)}$ die Lösungen (2). (2a) einsetzt. Da diese letzteren, wie man sich leicht überzeugt, den Bedingungen (15) und (16) im Unendlichen genügen, so ist damit das Erfülltsein dieser Bedingungen auch für (21) sichergestellt.

Man könnte vielleicht fürs erste vermuten, dass die Lösung des Kirchhoffschen Beugungsproblems für Elektronenwellen auf einem einfacheren Wege zu erhalten wäre, nämlich indem man die Lösung (19) der Schwingungsgleichung U in (2) einsetzt. Man erhält dann in der Tat Lösungen der Diracschen Gleichungen, die allen Bedingungen unseres Pro-

blems genügen und nur in der beugenden Kante B die Bedingungen (14) nicht erfüllen, da sie hier stärker unendlich werden als dies (14) zulässt. Man kann aber auch den Lösungen (21) eine solche Gestalt geben, dass sie die in Rede stehenden Elemente, aber überdies noch Zusatzglieder enthalten, die für das Erfülltsein von (14) am beugenden Rande B Sorge tragen. Diese Umformung lässt sich wohl am einfachsten bewerkstelligen, indem man bei den Lösungen in den beiden ersten Zeilen von (21) die ersten beiden (bei den Lösungen in der dritten und vierten Zeile von (21) die letzten beiden) Ausdrücke in die letzten beiden (bzw. ersten beiden) Diracschen Differentialgleichungen (1) einsetzt und so u_3, u_4 (bzw. u_1, u_2) berechnet. Nach einfachen Umformungen erhält dann (21) die Gestalt:

$$\begin{aligned}
&\frac{\mu}{a}\left(U - D_z\right),\ -\frac{\mu}{a} D_{x+iy},\ +i\frac{\partial U}{\partial z_A} - C^A_{+z},\ +i\left(\frac{\partial}{\partial x_A} + i\frac{\partial}{\partial y_A}\right)U - C^A_{x+iy},\\
&-\frac{\mu}{a} D_{x-iy},\ \frac{\mu}{a}(U + D_z),\ +i\left(\frac{\partial}{\partial x_A} - i\frac{\partial}{\partial y_A}\right)U - C^A_{x-iy},\ -i\frac{\partial U}{\partial z_A} - C^A_{-z},\\
&+i\frac{\partial U}{\partial z_A} - C^A_{+z},\ +i\left(\frac{\partial}{\partial x_A} + i\frac{\partial}{\partial y_A}\right)U - C^A_{x+iy},\ \mu a(U - D_z),\ -\mu a D_{x+iy},\\
&+i\left(\frac{\partial}{\partial x_A} - i\frac{\partial}{\partial y_A}\right)U - C^A_{x-iy},\ -i\frac{\partial U}{\partial z_A} - C^A_{-z},\ -\mu a D_{x-iy},\ \mu a(U + D_z).
\end{aligned} \tag{23}$$

Dabei bedeutet:

$$C^A_{x\pm iy} = -(\mathfrak{i} \pm i\mathfrak{j})\, rot_A \mathfrak{b},\ C^A_{\pm z} = i\, div_A \mathfrak{b} \mp \mathfrak{k}\, rot_A \mathfrak{b}. \tag{23a}$$

Bei der Interpretation von (21) (oder (23)) als Lösung des Kirchhoffschen Beugungsproblems für Elektronenwellen ist für U derjenige Zweig dieser Funktion[1]) zu wählen, der beim analogen Beugungsproblem der Optik im Gebiete der Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ die Lösung darstellt. Auf der von den Elektronen getroffenen Seite des Schirmes muss ja U durch

$$U = \Psi_A + u_B$$

gegeben sein, mit Rücksicht auf die hier vorhandene Elektronenquelle. Die gleiche Darstellung gilt dann schon aus Stetigkeitsgründen auch im Elek-

[1]) In der zuletzt angeführten Annalen-Arbeit wird dieser Zweig mit u_{phys} bezeichnet.

tronenkegel, während im Elektronenschatten mit Rücksicht auf den Sprung von u_B in der Schattengrenze

$$U = u_B$$

wird. U erleidet somit an dem Schirme einen Sprung um Ψ_A, d. h. um die Funktion, die die Wellenausbreitung in der Optik bei Abwesenheit des Schirmes darstellt. Da $\mathfrak{V}$ im ganzen Raume (mit Ausschluss des beugenden Randes) eindeutig und stetig ist, so besitzen die mit diesem U gebildeten einzelnen Komponenten der Lösung (21) (oder (23)), wie dies aus (2) und (23) hervorgeht, am Kirchhoffschen Schirme einen Sprung, der durch die mit $\psi = \Psi_A$ gebildeten Funktionen (2) gegeben wird, also in voller Analogie zur Optik einen Sprung um die Funktionen, die die Elektronenausbreitung bei Abwesenheit der Schirme darstellen.

Für beugende Ränder, die gross im Vergleich zur Wellenlänge λ sind, genügt es, von gewissen Ausnahmefällen[1]) abgesehen, u_B und $\mathfrak{V}$ mittels der Methode der stationären Phase auszuwerten. In dieser Näherung kann man sich die Beugungswelle u_B durch eine Reflexion des einfallenden Lichtes am beugenden Rande entstanden denken[1]). Jedes Bogenelement des beugenden Randes liefert nur zu jenen Raumpunkten merkliche Beiträge, die auf dem Reflexionskegel dieses Bogenelementes liegen. Dabei zeigt es sich, dass u_B in der Nähe der Schattengrenze von der Grössenordnung von Ψ_A wird, in weiterer Entfernung von der Schattengrenze aber stark herabsinkt. Eine Anwendung der Methode der stationären Phase auf $\mathfrak{V}$ ergibt, dass auch $\mathfrak{V}$ in Reflexionskegeln am beugenden Rande reflektiert wird, aber im Gegensatz zu u_B mit einer von der Entfernung von der Schattengrenze unabhängigen Intensität, die von der gleichen Grössenordnung ist wie die von u_B im weiteren Abstande von der Schattengrenze. In der Nähe der Schattengrenze kann man somit den Einfluss von $\mathfrak{V}$ vernachlässigen. Wie der Vergleich von (23) mit (2) lehrt, sind in diesem Raumgebiete die Beugungserscheinungen einfach durch (2) darstellbar, wenn hier $\psi = U$ gesetzt wird. Erst im weiteren Abstande von der Schattengrenze macht sich der Einfluss von $\mathfrak{V}$ bemerkbar. Mit Hilfe der erwähnten Näherungsformeln lassen sich die Beugungserscheinungen leicht in allen Spezialfällen diskutieren, auf die die Methode der stationären Phase anwendbar ist.

Geht die Wellenlänge λ gegen 0, so werden u_B und $\mathfrak{V}$ gegenüber Ψ_A vernachlässigbar. Die Lösung des Kirchhoffschen Beugungsproblems für Elektronenwellen ist dann auf der der Elektronenquelle zugewand-

---

[1]) A. Rubinowicz, Ann. d. Phys. *73*, 339, 1924.

ten Seite des Schirmes und im Elektronenkegel durch (2) mit $\psi = \Psi_A$ darstellbar, während sie im Elektronenschatten durch die Null gegeben wird. In der Schattengrenze besteht somit eine Diskontinuität. Diese Lösung stellt die freie Ausbreitung von Elektronen gemäss den Vorstellungen der klassischen Mechanik dar, wobei der Schirm nur soweit in Erscheinung tritt, als er die auf ihn auffallenden Elektronen ohne jede Reflexion absorbiert.

Eingegangen am 8 Juli 1934.

S. Kalandyk.

Thermionische Emission von Platin in Brom- und Chlordämpfen.

Termjonowa emisja platyny w parach bromu i chloru.

Streszczenie.

1) Opisano metodę dla badania termjonowej emisji platyny w silnie rozrzedzonych parach *Br* i *Cl*.

2) Opisano czasowy przebieg emisji.

3) Zbadano zależność ujemnej emisji od prężności pary bromu i od temperatury żarzenia platyny. Zależność tę wytłumaczono w ten sposób, że w wysokich temperaturach emisja jest zjawiskiem termjonowem i składa się prawdopodobnie z elektronów, natomiast w niskich temperaturach emisja jest rezultatem reakcji chemicznej, przebiegającej między *Pt* i *Br*.

4) Obliczono, że praca wyjścia dla *Pt*, żarzonej w bromie, wynosi 1,4 wolta.

5) Opisano charakter emisji ujemnej w chlorze pod ciśnieniem 0,028 mm *Hg* i porównano emisję platyny w chlorze z emisją w bromie i jodzie.

Zakład Fizyczny Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu Poznańskiego.

Rękopis otrzymany dn. 11 lipca 1934.

---

§ 1. In meinen früheren Veröffentlichungen habe ich[1]) den Einfluss von Jod auf die negative Emission der Metalle beschrieben. In der nachstehenden Arbeit sind die Ergebnisse ähnlicher Untersuchungen zu-

---

[1]) S. Kalandyk, C. R. de la Soc. Pol. de Phys., *V*, 141, 1930; Journal de Phys., *IX*, 231, 1928, und *X*, 337, 1929.

sammengefasst, die mit in der Atmosphäre von Brom und Chlor geglühtem Platin ausgeführt wurden. Die Wirkung von Jod auf die Emission des glühenden Platins macht sich in der ausgeprägten Steigerung der negativen Emission bemerkbar; Jod wirkt dagegen nicht auf die positive Emission ein, die mit dem Ausglühen des Platinfadens abnimmt: Bei genügendem Druck der Joddämpfe kann man die negative Emission sogar bei etwa 300° *C* entdecken. Mit steigender Temperatur des Drahtes wächst die Emission in sehr komplizierter Weise und nähert sich der Emission von Platin im Vakuum. Das Wachsen der Emission ist wahrscheinlich das Resultat einer chemischen Reaktion zwischen Platin und Jod.

§ 2. Messungen in Brom. Versuchsanordnung.

Die bei den Untersuchungen der Emission in Brom (Fig. 1) angewandte Apparatur unterschied sich nicht wesentlich von der in der vorigen Arbeit beschriebenen. Einige Änderungen wurden vorgenommen im Zusammenhang mit dem grösseren Druck von Brom. Ein etwa 6 cm langer und 0,08 mm dicker Platinfaden in Gestalt einer Schlinge war mit zwei 1 mm dicken Platinstiften K_1 K_2 geschweisst. Die andere Elektrode *A* bestand aus einem zylindrischen Platinblech von 4 cm Höhe und 17 mm Durchmesser. Die Elektrode K_1 K_2 war in den Stromkreis einer Wheatstone'schen Brücke geschaltet, so dass während des Glühens gleichzeitig der Widerstand des Platindrahtes bestimmt werden konnte. Durch Messung des Widerstandes war die Möglichkeit der Berechnung der Temperatur des Fadens gegeben. Der Emissionsstrom wurde mit dem Galvanometer *G* oder mit einem Elektrometer mit Präzisionskapazität gemessen. Alle Einzelteile, die die Brücke bildeten, befanden sich auf einer isolierten Unterlage. Der negative Pol der Heizbatterie war mit dem negativen Pol einer Batterie kleiner Akkumulatoren *Q* verbunden; der positive Pol der Batterie *Q* war geerdet. Die an den Draht gelegte Spannungsgrösse wurde durch Probieren so gewählt, dass der Strom zwischen Faden und Elektrode *A* gesättigt war. Die elektrische Schaltung ist in Fig. 1a dargestellt.

Vor Einführung des Broms wurde das Gefäss *L* mit einem elektrischen Ofen umgeben und längere Zeit hindurch im Vakuum bei etwa 200° *C* erhitzt. Nach sorgfältigem Trocknen erfolgte die Ausglühung des Platindrahtes im Vakuum bei etwa 10^{-6}mm *Hg*, die so lange dauerte, bis die Elektronenemission des Drahtes die von Richardson angegebene Grösse annahm (etwa 2 Tage). Die Quecksilberdämpfe wurden mit Hilfe einer U-Röhre kondensiert, die zwischen der Röhre *L* und der Pumpe angebracht war und mit flüssiger Luft gekühlt wurde[1]). Nach diesen Mani-

[1]) Hiermit danke ich herzlich der Firma „Gaz" in Poznań (Direktor Ing. Schaufer) für die kostenlose Überlieferung von flüssiger Luft für die Versuche.

pulationen wurde in den Apparat Brom eingeführt. Verwandt wurde chemisch reines Schering-Kahlbaumsches Brom, das vorher über Phosphorpentoxyd destilliert wurde. Nach Einlassung von Luft in den Apparat wurde das Brom durch die seitliche Röhre *O* in das in flüssige Luft getauchte Gefäss *M* eingegossen. Nach Zuschmelzung der Röhre *O* wurde der ganze Apparat ausgepumpt und das Brom in den unteren Teil der Röhre *L* über die Schicht P_2O_5 hinüberdestilliert. Nach nochmaliger

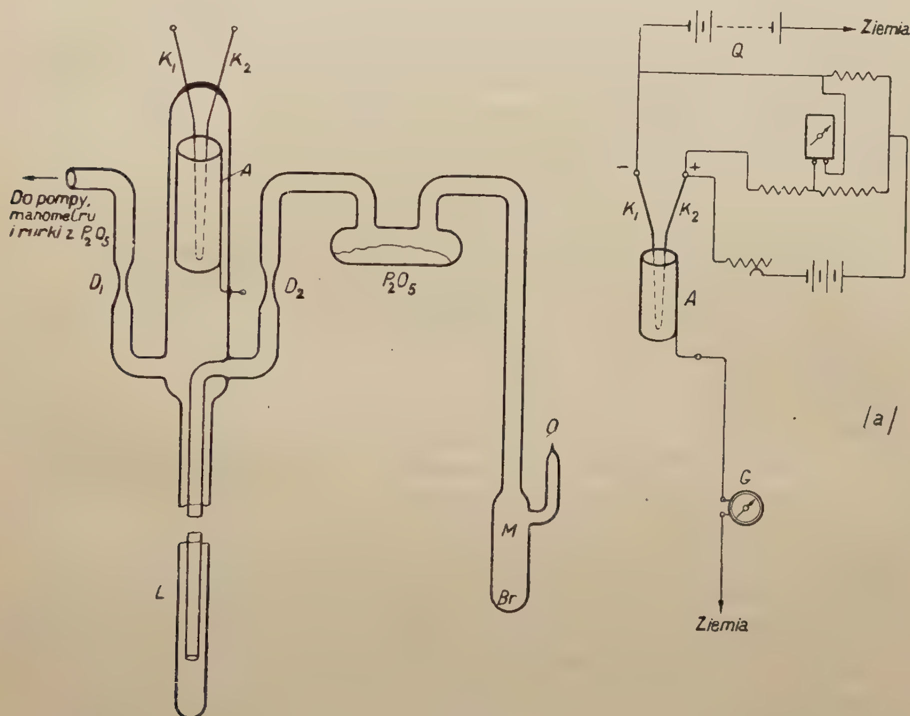


Fig. 1.

Kontrolle der Emission des Platins, die, wie sich herausstellte, während des beschriebenen Eingriffs unverändert blieb, wurde die Röhre *L* in D_1 D_2 zugeschmolzen und, ohne aus der flüssigen Luft herausgenommen zu werden, von den Pumpen abgeschnitten.

Der geforderte Druck der gesättigten Bromdämpfe wurde festgelegt durch Einführung des unteren Teils der Röhre *L* in ein Bad von bestimmter Temperatur; diese Bäder bestanden aus: schmelzendem Schwefelkohlenstoff (—110° *C*), sublimierendem Kohlendioxyd (—80° *C*), schmelzendem Chloroform (—63,2° *C*) und schmelzendem Anisol (—37,7° *C*). Der den ange-

gebenen Temperaturen entsprechende Dampfdruck von Brom wurde angeführt aus International Critical Tables, Bd. III, S. 201 (1928), wo angegeben wird, dass der Temperatur:

—110° *C*	der Sättigungsdruck	0,00013 mm *Hg* entspricht
— 80		0,025
— 63,2		0,235
— 37.7		3.5

Der Druck bei —110° *C* wurde durch Extrapolation berechnet.

Die Bäder wurden hergestellt, indem die entsprechende Substanz in flüssige Luft gegossen wurde, wo sie in Form kleiner Kristalle erstarrte. In einem anderen Dewarschen Gefäss befand sich die gleiche, vorher mit flüssiger Luft gekühlte Substanz, in flüssigem Zustand. Durch Hinzufügung der erstarrten Substanz zur flüssigen, konnte eine breiartige Mischung erzeugt werden, die längere Zeit hindurch in der Schmelztemperatur verharrte. Die Beständigkeit der Temperatur des Bades wurde mit einem *Cu*-Konstantan Thermoelement geprüft. Nach Beendigung einer Serie von Versuchen wurde die Abhängigkeit des Widerstandes des Drahtes von seiner Temperatur dadurch bestimmt, dass man kleine Körner $NaCl$ und K_2SO_4 auf ihm schmolz.

§ 3. Zeitliche Veränderungen der Emission.

Ohne die Röhre *L* aus der flüssigen Luft zu entfernen, wurden die Versuche unter der Voraussetzung, dass in der Röhre ein Vakuum herrscht, mit Messungen der Emission von Platin begonnen. Tatsächlich stellte es sich heraus, dass Platin eine ebensolche Emission zeigt, wie vor Einführung des Broms. Der Emissionsstrom kann durch das Richardsonsche Gesetz (Linie I in Fig. 2 und 4) dargestellt werden. Die Austrittsarbeit beträgt 4,4 Volt, das entspricht Platin vom mittleren Entgasunsgrad. (In der einschlägigen Literatur schwanken die Zahlen für die Austrittsarbeit, abhängig vom Entgasungsgrad, zwischen 2,18 bis 6,71 Volt[1]). Nachher wurden Messungen der Emission in Brom zur Orientierung vorgenommen, wobei das untere Ende der Röhre *L* in CO_2, Chloroform und Eis eingetaucht wurde. Daraufhin wurden die Messungen einige Male abwechselnd in Eis und flüssiger Luft und in Eis und CO_2 wiederholt. Es wurde vor allem festgestellt, dass Brom, ähnlich wie Jod, ausgeprägt die negative Emission steigert und keinen Einfluss auf die Grösse der positiven Emission hat. Daher werden wir im weiteren, wenn von Emission die Rede sein wird, darunter immer die negative Emission verstehen. Kehrt man mehrmals zu den gleichen Versuchsbedingungen zurück (Temperatur

[1]) Dushman, Thermionic Emission. Rev. of Modern Physics, 2, 396, 1930.

des Drahtes und Druck der Bromdämpfe), so kann man sich davon überzeugen, dass die Emission in Brom grundsätzlich keine sich wiederholende Erscheinung ist und in Abhängigkeit von der Vorgeschichte des Drahtes in sehr weiten Grenzen variieren kann, wobei sie je nach den Umständen steigt oder fällt. Die Änderungen, denen die Emission unterliegt, können in folgende Gruppen gegliedert werden:

1. Nach Einschaltung des Heizstromes macht sich gewöhnlich ein Fallen der Emission bemerkbar. Diese Erscheinung lässt sich nur bei tiefen Temperaturen des Glühens bis 700—800° *C* beobachten. Sie kommt sehr deutlich zum Vorschein, wenn der Draht vorher Dämpfen von grösserem Druck ausgesetzt war, z. B. beim Übergang von schmelzendem Eis zu CO_2. Der Strom stellt sich gewöhnlich nach etwa 10 Minuten ein. Das beschriebene Fallen der Emission wird wahrscheinlich durch die Einstellung des Gleichgewichts in der auf Platin absorbierten Schicht der Bromdämpfe verursacht. Bei hohen Temperaturen stellt sich das Gleichgewicht so schnell ein, dass das Fallen nicht bemerkt werden kann. Die später in den Tabellen angeführten Zahlen beziehen sich auf das Endstadium des Stroms.

2. Die Emission von Platin nimmt zu mit dem Glühen des Drahtes in den Bromdämpfen. Die Aktivität des Broms ist, wie leicht vorausgesehen werden kann, um so wirksamer, je grösser der Druck und je höher die Glühtemperatur ist. So sind z. B. in der Tabelle I und in Fig. 2

Tabelle I.

	Glühtemperatur in ^0C	785	912	1035	1100	1165	1226	1290
Sättigungsstrom 10^{-13} Amp.	Emission im Vakuum			20	150		5.10^3	2.10^4
	Emission in *Br*, 0,025 mm, Serie I	200		$2{,}5.10^3$		$2{,}3.10^4$		$2{,}6.10^5$
	„ Serie II	3.10^3		8.10^4				$1{,}5.10^6$
	„ Serie III	2.10^4	$1{,}2.10^5$	$5{,}5.10^5$		$2{,}2.10^6$		7.10^6

die Ergebnisse der Emissionsmessung beim Druck der Bromdämpfe 0,025 mm *Hg* (Röhre in CO_2) zusammengestellt, die so durchgeführt wurden, dass die erste Serie der Messungen (Kurve II in Fig. 2) unmittelbar nach dem Übergang aus flüssiger Luft in CO_2 ausgeführt wurde: vor der zweiten Serie (Kurve III, Fig. 2) wurde die Röhre *L* in schmelzendes Eis getaucht (Dampfdruck 66 mm) und der Draht etwa 1 Stunde lang bei

einer Temperatur von 1000—1200° C geglüht, und endlich vor der dritten Serie wurde der Draht ebenfalls bei Einführung der Röhre L in schmelzendes Eis 6 Stunden lang bei 1100° C geglüht (Kurve IV, Fig. 2). Zum Vergleich stellt die Linie I die Emission des Drahtes im Vakuum dar (L in flüssiger Luft). Die Vergrösserung der Emission bei 785° C ist 1 : 100, bei 1290° C 1 : 27. Längeres Glühen des Drahtes in Brom wurde unterlassen, da sonst eine Veränderung der Masse des Drahtes infolge einer Reaktion

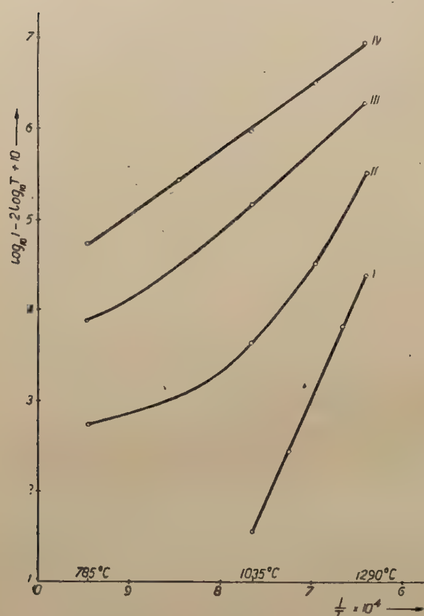


Fig. 2.

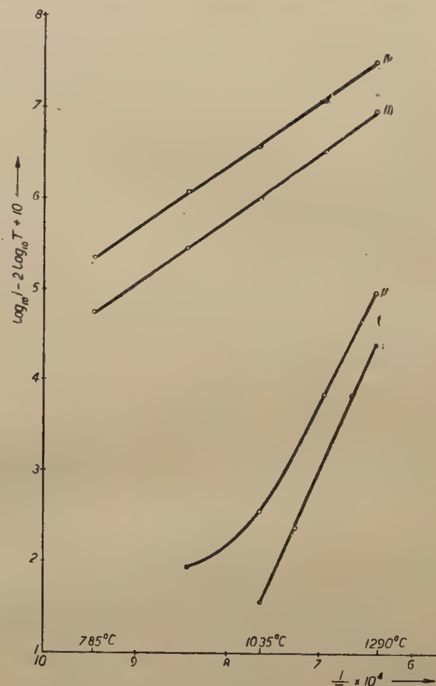


Fig. 4.

mit Brom hätte eintreten können. Eine Vergrösserung der Emission wird ohne Zweifel durch Änderungen der Oberflächenschicht des sich mit Platinbromiden bedeckenden Drahtes hervorgerufen. Das Vorhandensein einer aktiven Schicht kann durch Beobachtung der thermionischen Emission des Drahtes nach Kondensation des Broms mit flüssiger Luft beobachtet werden. Die Zahlen, die sich auf den reinem und den in Brom geglühten Draht beziehen, sind in Tabelle II angegeben und in Fig. 4 graphisch dargestellt. (Kurve I — reiner Draht, Kurve II — Draht geglüht in Brom; in beiden Fällen war die Röhre L in flüssige Luft eingetaucht). Wie aus den angeführten Zahlen (Tabelle II) und aus der graphischen Darstellung hervorgeht, ist die Vergrösserung der Emission bei tiefen Temperaturen eine intensivere als bei hohen. Die Versuche haben ge-

zeigt, dass die aktive Schicht sehr haltbar ist. So blieb z. B. in einem Falle der Draht einen ganzen Tag lang im Vakuum, in einem anderen Falle wurde er 4 Stunden lang im Vakuum geglüht — trotzdem unterlag seine Emission fast keinen Änderungen. Die Anwesenheit der Bromidschicht auf Platin macht sich noch dadurch bemerkbar, dass man zur Erhaltung der gleichen Temperatur einen viel stärkeren Glühstrom durch den Draht senden muss, da Platinbromid wahrscheinlich ein viel grösseres Emissionsvermögen hat und mehr Energie in Form von Wärme verliert. Es ist zu bemerken, dass die negative Emission *im Vakuum* ihren Endwert schon nach einstündigem Glühen in Brom von einigen mm Druck annimmt und dass weiteres Ausglühen keine Änderungen verursacht. Wie oben erwähnt wurde, hatte die Emission *in Bromdämpfen* nach siebenstündigem Glühen in Brom ihren Grenzwert nicht erreicht, obwohl aus der

Tabelle II.

Glühtemperatur in ^0C		912	1035	1100	1226	1290
Emission im Vakuum in 10^{-13} Amp	reiner Draht		20	150	5.10^3	2.10^4
	Draht geglüht in Br	40	200	600		7.10^4

in Tabelle I angeführten Zahlenzusammenstellung auf eine Grenze geschlossen werden könnte, da zwischen der zweiten und dritten Serie ein kleinerer Unterschied als zwischen der ersten und zweiten besteht, insbesondere wenn die längere Glühzeit im ersten Falle berücksichtigt wird.

3. Die Emissionsänderungen dritter Art beruhen darauf, dass mit dem Glühen in Brom sich nicht nur der numerische Wert der Emission ändert, sondern auch das die Abhängigkeit des Emissionsstromes von der Glütemperatur des Platins charakterisierende Gesetz. Dieser Vorgang ist deutlich in Fig. 2 gezeigt, wo die Änderungen der Emission der Reihe nach bei gleichem Druck von 0,025 mm dargestellt sind. Da die Grösse $Log\ i - 2\ Log\ T$ auf der Ordinatenachse, und $\frac{1}{T}$, wo T die absolute Glühtemperatur bedeutet, auf der Abszissenachse aufgetragen wurden, weist die geradlinige Abhängigkeit zwischen diesen Grössen in Kurve IV darauf hin, dass die Emission in Brom nach längerem Glühen dem Richardsonschen Gesetz folgt, während sie im Anfangsstadium von ihm abweicht.

§ 4. Abhängigkeit der Emission in Brom von der Glühtemperatur des Platins.

Trotz des veränderlichen Charakters der Emission, erlauben die Messungen gewisse Schlüsse zu ziehen in Bezug auf die Abhängigkeit der

Emission von der Glühtemperatur bei verschiedenem Druck des Broms. Für den in Brom gealterten Platindraht wird die typische Abhängigkeit der Emission von der Temperatur im ganzen untersuchten Intervall durch die Kurve in Fig. 3 dargestellt. Diese Kurve bezieht sich auf den Druck 0,235 mm *Hg* (die Röhre *L* in schmelzendem Chloroform); die diesbezüglichen Zahlen sind in Tabelle III angegeben. Wie in allen graphischen Darstellungen ist der reziproke Wert der absoluten Temperatur multipliziert mit 10^4 auf der Abszissenachse und $Log_{10}\ i - 2\ Log_{10}\ T$ auf der Ordinatenachse aufgetragen, wo i den Sättigungsstrom in absoluten elektrostatischen Einheiten bedeutet; die Zahl 10 wurde wegen der Verschiebung

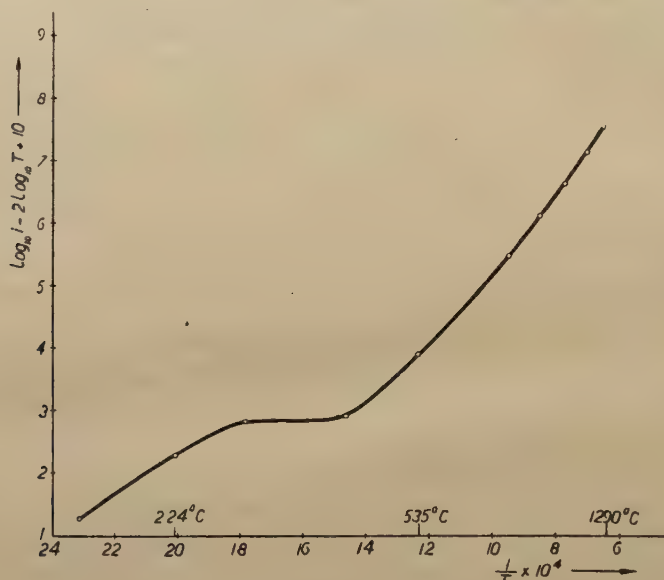


Fig. 3.

der Kurve hinzugefügt. Diese Art der Darstellung lässt sofort erkennen, in welchem Mass die Kurve vom R i c h a r d s o n schen Gesetz: $i = AT^2 e^{-d/T}$ abweicht. Die Wirkung von Brom macht sich schon bei 160° *C* bemerkbar. Die Emission steigt im allgemeinen bis 500° *C* langsam längs einer an die Stromsättigungskurve erinnernden Kurve, wonach ein schnelleres Steigen der Emission bis zur höchsten untersuchten Temperatur 1290° *C* folgt. Von 700° *C* an kann der lineare Zusammenhang zwischen $Log\ i - 2\ Log\ T$ und dem reziproken Wert der absoluten Temperatur festgestellt werden, woraus folgt, dass die Emission in diesem Intervall dem R i c h a r d s o n schen Gesetz gehorcht. Die Werte des Emissionsstroms bei verschiedenem Druck der Bromdämpfe sind in Tabelle III zu-

Tabelle III.

	Glühtemperatur in °C	160	224	286	350	410	535	660	785	850	912	1035	1100	1165	1226	1290
Sättigungsstrom in 10^{-13} Amp	Reiner Draht in Vakuum											20	150		$5\ 10^3$	2.10^4
	Draht in *Br* 0,00013 mm Sättigungstemperatur —110° *C*				20	230	2300		$1{,}3.10^4$		7.10^4	3.10^5	5.10^5	7.10^5		2.10^6
	Draht in *Br* 0,025 mm Sättigungstemperatur —80° *C*				60				2.10^4		$1{,}2.10^5$	$5{,}5.10^5$		$2{,}2.10^6$		7.10^6
	Draht in *Br* 0,235 mm Sättigungstemperatur —63,2° *C*	3	10	40		60	1500		10^5		$5{,}5.10^5$	2.10^6		8.10^6		$2{,}4.10^7$
	Draht in *Br* 3,5 mm *Hg* Sättigüngstemperatur —37,7° *C*					6	600	$1{,}8.10^5$	$3{,}5.10^6$	$1{,}5.10^7$						

sammengestellt. Wie bemerkt wurde, beziehen sich alle Messungen auf den alten Draht. Die Beobachtungen wurden der Reihe nach, beginnend mit dem tiefsten Druck, ausgeführt.

Bei 3,5 mm Druck konnte der Sättigungsstrom nur bei den tieferen Glühtemperaturen erreicht werden; von 900° *C* an stieg die Intensität des Stroms angenähert proportional dem Quadrate der Potentialdifferenz, was auf Bildung von Raumladungen zwischen den Elektroden hinweist. Im vorigen Abschnitt war die Rede von verschiedenen Schwankungen, denen die Emission unterliegt. Vielmalige Messungen unter verschiedenen Bedingungen haben gezeigt, dass die absolute Grösse des Stromwertes und die Emissionskurve bei tieferen Glühtemperaturen sehr bedeutenden Änderungen unterliegen, während sich bei höheren Temperaturen nur die Grösse der Emission ändert und die Kurve geradlinig verläuft, wobei die Neigung der Geraden fast unabhängig vom Druck des Broms ist.

Diese Eigenschaft der Emission ist graphisch in Fig. 4 dargestellt, wo die Kurven III und IV die Abhängigkeit zwischen $Log\ i - 2\ Log\ T$ und $\frac{1}{T}$ bei höheren Glühtemperaturen für den Dampfdruck 0,025 mm und 0,235 mm darstellen. Zum Vergleich ist in Fig. 4 die Kurve für das Vakuum angegeben (I — reiner Draht, II — Draht vorher geglüht in Brom).

§ 5. Diskussion der Ergebnisse.

In meiner vorigen Arbeit habe ich bei der Besprechung der Wirkung von Jod auf die Emission des Platins die Vermutung ausgesprochen, dass die Emission durch die der Dissoziation unterliegenden Platinjodide verursacht wird, die ein beweglicheres Ion emittieren; dieses Ion wäre ein Jod-, resp. Brom-Ion. Die Tatsache, dass die Emission in Brom bei hohen Temperaturen sehr genau dem Richardsonschen Gesetz folgt und der Umstand, dass die Neigungen der Geraden III und IV fast identisch sind, drängt eine andere Interpretation des besprochenen Vorganges auf. Aus der Gestalt der in Fig. 3 dargestellten Kurve kann darauf geschlossen werden, dass die Ursachen der Emission bei tiefen und hohen Temperaturen verschieden sind. Bei hohen Temperaturen haben wir es wahrscheinlich mit einer thermionischen Emission von Platinbromid oder von mit Brom gesättigtem Platin zu tun, dann würde der ursprüngliche Prozess auf der Elektronenemission beruhen, die Emission bei tiefen Temperaturen dagegen wäre das Resultat einer chemischen Reaktion zwischen Platin und Brom. Die Beantwortung der Frage, welche von diesen Meinungen richtig ist, wird erst nach Bestimmung der Masse der emittierten Elektrizitätsträger möglich sein. Die diesbezüglichen Messungen sind im Institut in Vorbereitung genommen. Die Berechnung des Koeffizienten *d* im Richardsonschen Gesetz erlaubt die Austrittsarbeit in Volt nach der

Formel $\varphi_0 = \frac{300\,k\,d}{\varepsilon}$ zu finden, wo ε die elementare Ladung in elektrostatischen Einheiten und k die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Auf diese Weise finden wir für den Druck 0,025 mm 1,45 Volt und für 0,235 mm 1,35 Volt. Diese Zahlen sind im allgemeinen sehr klein und kommen der Austrittsarbeit für die Oxyde alkalischer Erden nahe, so beträgt z. B. φ_0 für die Mischung $BaO + SrO$ 1,36 Volt[1]). Meine Berechnungen wären wahrscheinlich einer Änderung unterworfen worden, wenn statt der Schlinge ein langer linearer Draht verwendet worden wäre, der ein gleichförmigeres Feld gebildet hätte und eine gleichmässigere Temperatur auf der ganzen Länge zugelassen hätte.

Wenn die oben angeführte Interpretation der Emission zutreffen würde, wäre zu erwarten, dass Platin in der Atmosphäre von Brom sogar im roten Licht den photoelektrischen Effekt zeigen würde. Die Krümmungen der das Kurven II und III in Fig. 2 und der Kurve II in Fig. 4 müssten durch das Übergewicht der durch die chemische Reaktion hervorgerufenen Emission über die thermionische Emission, erklärt werden.

§ 6. Messungen der Emission in Chlor.

Für die Messungen der Emission in Chlor wurde eine neue Röhre L verwendet, die nach dem oben beschriebenem Verfahren getrocknet und

Glühtemperatur in $^0 C$	380	510	630	510	380	320
Stromstärke in 10^{-12} Amp	7	2.10^3	$1{,}5.10^5$	10^3	50	3

der Röhre L und der Pumpe eine Röhre mit KOH angebracht. Zwecks Hervorrufung des entsprechenden Drucks wurde die Röhre L 1) in eine Mischung von CO_2 mit Äther und 2) in schmelzendes Chloräthyl eingetaucht. Die Temperatur des ersten Bades wurde thermoelektrisch gemessen und betrug —90° C, die des zweiten —141° C. Der Temperatur —90° C entspricht der Druck 24 mm Hg, der Temperatur —141° C ausgeglüht wurde. Das Chlor wurde durch Oxydation von chemisch reiner 25%-iger Salzsäure mit chemisch reinem Mangandioxyd vorbereitet. Es wurde durch eine Waschflasche mit destilliertem Wasser geführt und dadurch von Chlorwasserstoff befreit, daraufhin in einer Waschflasche mit Schwefelsäure getrocknet und durch 2 Trockenröhren mit Phosphorpentoxyd hindurch nach der Röhre L destilliert. Die Destillation wurde mit Hilfe von flüssiger Luft im Vakuum vorgenommen. Zum Schutz der Pumpen und des Manometers vor der Wirkung des Chlors wurde zwischen

[1]) Dushman, l. c. S. 423.

0.028 mm *Hg*. Mit Rücksicht auf die sehr grosse Aktivität des Chlors beim Druck 24 mm, wurden lediglich einige Messungen zur Orientierung bei niedriger Glühtemperatur ausgeführt, die in der nachstehenden Tabelle angegeben sind.

Wie zu ersehen ist, beginnt die Wirkung ohne Rücksicht auf die starke Aktivität des Chlors bei der verhältnismässig hohen Temperatur von 380° *C*. Ein leichtes Überglühen auf 630° *C* genügte um die Aktivität des Platins zu vergrössern, infolgedessen macht sich durch Erniedrigung der Temperatur die Emission schon bei 320° *C* bemerkbar. Die Messungen wurden bei 100 Volt Spannung vorgenommen, aber die angeführten Zahlen stellen nicht die Sättigungsströme vor. Im Intervall 320—510° *C* entsprach die Stromstärke noch dem Ohmschen Gesetz. Bei 630° machte sich ein charakteristisches Steigen des Stroms proportional dem Quadrate der Potentialdifferenz bemerkbar, was auf die Entstehung von Raumladungen hinweist. Bei allen angeführten Temperaturen wurde die Emission einige Minuten lang beobachtet, aber zeitliche Veränderungen wurden nicht bemerkt. Im breiteren Temperatureninterwall wurden Messungen beim Druck des Chlors 0.028 mm vorgenommen. Die chemische Reaktion zwischen Chlor und Platin geht unter diesem Druck so langsam vor sich, dass nach Beendigung einer etwa 1 Stunde lang dauernden Serie

Tabelle IV.

Glühtemperatur in °C	510	630	760	890	1010	1140	1200
Druck 0,028 mm Sättigungstemperatur —141° *C* Strom in 10^{-12} Amp	2	4	10	50	200	7.10^5	3.10^6

von Beobachtungen, während der der Draht bis 1200° geglüht wurde, keine Änderungen des Widerstandes des Drahtes beobachtet wurden, was mit Rücksicht auf die angewandte Methode der Temperaturbestimmung auf Grund des Widerstandes des Platinfadens von Wichtigkeit ist. In Tabelle IV sind die Resultate der Messungen zusammengestellt, wobei die beim Übergang von tiefen zu hohen Temperaturen erhaltenen Zahlen angegeben sind. Bei Erniedrigung der Temperatur des Drahtes erhielt man ein wenig grössere Zahlen und zwar: 510°—30; 380°—2 und 320°—0.

In allen Fällen wurden 100 Volt Spannung zwischen den Elektroden verwendet. In Bromdämpfen von 0.025 mm Druck (vgl. Tabelle III) war der Strom bei dieser Spannung sogar bei der höchsten Glühtemperatur 1290° gesättigt, in Chlor dagegen im Interwall 380—1010° nahm der Strom proportional zur Spannung zu. Bei 1140 und 1200° *C* trat eine be-

reits in der Literatur beschriebene Erscheinung ein (bezogen auf höheren Druck), die darauf beruht, dass die Emission nach Einschaltung des Heizstroms langsam bis zu einem Maximum steigt, worauf sie sich asymptotisch einer konstanten Grösse nähernd, fällt. Beim Druck 0.028 wurde beobachtet, dass die Emission bis zu einem bestimmten Maximum steigt und eine Zeit lang auf der erreichten Höhe verbleibt. Bei allen angeführten Temperaturen habe ich mit Rücksicht auf die Beständigkeit des Drahtes die Emission nur je 7—8 Minuten lang beobachtet. Als die Glühtemperatur von 1140° auf 1010° erniedrigt wurde, fiel der Emissionsstrom einige Minuten lang langsam ab, um zuletzt einen grösseren Endwert als zuvor zu erreichen. Durch graphische Darstellung der Abhängigkeit $Log\ i - 2\ Log\ T$ von $\frac{1}{T}$, erhält man für Chlor eine ebensolche Kurve wie für Brom im ersten Stadium des Glühens, z. B. die Kurve II in Fig. 2. Vergleicht man die Wirkung von Chlor mit der von Brom von gleichem Druck (0,025 mm), so kommt man zu folgendem Schluss. Die tiefste Temperatur, bei der sich die Einwirkung des Chlors auf die Emission bemerkbar macht, ist bedeutend höher als in Brom (380° in *Cl* anstatt etwa 200° *C* in *Br*). Im Intervall 760—1010° ist die Emission in beiden Gasen fast identisch, wenn für Brom Zahlen verwendet werden, die sich auf den wenig geglühten Draht beziehen: erst bei 1100—1200° ist die Wirkung des Chlors bedeutend stärker als die des Broms. Stellt man die Zahlen für die Glühtemperatur 1140° zusammen, so findet man für

Jod — $1{,}6 \cdot 10^5$; Brom — $1{,}7 \cdot 10^6$; Chlor — $7 \cdot 10^6$ (in 10^{-13} Amp), wobei der Zusammenhang mit der chemischen Aktivität des entsprechenden Halogens auffällt.

Zusammenfassung.

1) Es wurde eine Methode zur Untersuchung der thermionischen Emission von Platin in stark verdünnten *Br*- und *Cl*-Dämpfen beschrieben.

2) Es wurde der zeitliche Verlauf der Emission beschrieben.

3) Es wurde die Abhängigkeit der negativen Emission vom Druck in Brom und von der Glühtemperatur des Platins untersucht. Die Abhängigkeit wurde so erklärt, dass die Emission bei hohen Temperaturen eine thermionische Erscheinung ist und wahrscheinlich aus Elektronen besteht, bei tiefen Temperaturen dagegen ist die Emission das Resultat einer chemischen Reaktion zwischen *Pt* und *Br*.

4) Es wurde berechnet, dass die Austrittsarbeit für in Brom geglühtes Platin 1,4 Volt beträgt.

5) Es wurde der Charakter der negativen Emission in Chlor beim Druck 0,028 mm *Hg* beschrieben und die Emission des Platins in Chlor mit der in Brom und Jod verglichen.

Die Universität, Poznań.

Eingegangen am 11. Juli 1934.

Marjan Puchalik.

Die polaren Eigenschaften des 1,4- und 1,2-dihydronaphthalins.

(Ein Beitrag zur Erklärung des polaren Charakters des Tetralinmoleküls).

Własności polarne 1,4- i 1,2-dwuhydronaftalenu.

(Przyczynek do wyjaśnienia polarnego charakteru drobiny tetralinu).

Streszczenie.

Autor stwierdził w ostatniej pracy, że tetrahydronaftalen składa się z drobin polarnych o momencie dipola $1{,}66 \cdot 10^{-18}$ jednostek elektrostatycznych. Nasunęło się pytanie, któremu z dwu czynników należy przypisać powstanie tej, stosunkowo wielkiej, wartości momentu dipolowego; czy nierównej ilości atomów wodoru, które obsadzają oba pierścienie benzenowe rdzenia naftalenowego, czy też zmianie struktury pierścienia benzenowego, spowodowanej przyłączeniem atomów wodoru? Nieco światła na tę kwestję może rzucić zbadanie własności polarnych dwuhydronaftalenów zwłaszcza izomeru 1,4.

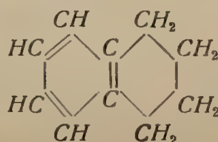
Wyniki badań N. Nakaty okazały, że 1,4-dwuchloronaftalen jest niepolarny. Ponieważ podstawienie wodoru chlorem powoduje powstawanie związków silnie polarnych, przeto trudno przypuścić, żeby hydracja w tej samej pozycji mogła udzielić dwuhydronaftalenowi własności polarnych. Wobec tego fakt, że autor znalazł dla 1,4-dwuhydronaftalenu wartość momentu dipola $1{,}4 \cdot 10^{-18}$ j. es. przemawia raczej za drugiem tłumaczeniem powstawania własności polarnych drobiny tetralinu.

Dla obu izomerów dwuhydronaftalenu otrzymano tę samą wartość momentu dipolowego.

Instytut Fizyki Eksperymentalnej Uniwersytetu J. K. we Lwowie.

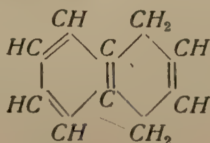
Rękopis otrzymany dn. 6 lipca 1934.

Die Untersuchung der polaren Eigenschaften des Tetralins hat zu dem Schluss geführt, dass die Tetralinmolekel ein verhältnismässig grosses Dipolmoment von $1{,}66 . 10^{-18}$ elektrostat. Einh. besitzt [1]. Es drängt sich die Frage auf, welchem Umstande die Grösse des Dipolmomentes dieser Molekel zuzuschreiben ist. Nach der Strukturformel zu urteilen, könnte man entweder die ungleiche Zahl der Wasserstoffatome, die an den beiden Ringen des Naphthalinkernes haften, oder die Asymmetrie der Doppelbin-



Tetralin

dung als den für die Grösse des Dipolmomentes verantwortlichen Faktor betrachten. Gegen die erste der erwähnten Möglichkeiten spricht der Umstand, dass bekanntlich die *C-H* Bindung gewöhnlich ein kleines Dipolmoment verursacht. Zur Klärung der Frage schien es mir daher erwünscht, die



1,4-Dihydronaphthalin



1,2-Dihydronaphthalin

polaren Eigenschaften solcher einfachen Hydrierungsprodukte des Naphthalins, wie 1,4- und 1,2-Dihydronaphthalin kennen zu lernen. Die erwähnten Substanzen sind bis jetzt, so viel ich weiss, auf ihre Polarität nicht untersucht worden.

Nach den Erfahrungen von N. Nakata [2] ist die durch Substitution der Chloratome in der Position 1.4 des Naphthalinkernes gebildete Molekel

---

[1] M. Puchalik. Acta Phys. Pol. *II*. 3, 306, 1933.

[2] N. Nakata. Chem. Ber. *64*, 2, 2059, 1931.

nicht polar. Bekanntlich gilt die Chlorsubstitution als ein stark momenterregender Faktor. Es war daher kaum zu erwarten, dass die dieser Substitution entsprechende Hydrierung des Naphthalinmoleküls zur Bildung des Dipolmomentes führen kann. Sollte sich also herausstellen, dass die Molekel des 1,4-Dihydronaphthalins ein von Null verschiedenes Moment besitzt, so wäre ihre Polarität eher der Strukturänderung des Ringes, als der Zufügung zweier Wasserstoffatome zuzuschreiben.

2) *Das Untersuchungsmaterial* [1]). Die beiden Substanzen wurden durch Hydrieren von „Naphthalinum purissimum pro usu interno" (M e r c k) mit Wasserstoff „in statu nascendi" gewonnen. Die Hydrierung wurde in alkoholischer Lösung vorgenommen. Der Wasserstoff wurde durch Einwirkung vom metallischen Natrium auf Äthylalkohol dargestellt. Man erhält das 1,4 Isomer, wenn man die Temperatur nicht über 100° *C*

Tabelle I.

Dichte und Brechungsexponent.

	des 1,4-Dihydronaphthalins			1,2-Dihydronaphthalins		
	$t^0 C$	ρ	ν	$t^0 C$	ρ	ν
Auwers [2])	32,7	0,9928	1,55489	18,3	0,9976	1,58317
Puchalik	25	0,9973	1,5600	18,0	1,0040	1,5800
„	32	—	1,5565	25,0	1,0016	1,5770

steigen lässt. Die Reinigung des Präparats wurde durch Auslaugen des Reaktionsrückstandes mit Wasser und nachherige Trennung im Scheidetrichter durchgeführt. Das gewonnene rohe Produkt wurde mit Natriumhydroxyd und metallischem Natrium getrocknet und bei 205° *C* destilliert.

Erwärmt man eine Zeit lang das 1,4 Isomer mit Natriumäthylat bei konstanter Temperatur von 115° *C*, so bildet sich das 1,2 Isomer, das eine stabilere Form darstellt.

3) *Beobachtungsmethode.* Zur Bestimmung des Dipolmomentes ist die Methode der verdünnten Lösungen verwendet worden. Als unpolares Lösungsmittel benutzte man entweder Hexan oder Benzol. Das Petroleum-

---

1) L. V a n i n o, Handbuch der präparativen Chemie II Band. S. 392—393. Verl. F. Encke, Stuttgart, 1923.

2) A u w e r s, Ber. Deutsch. Chem. Ges. *46*, 2988, 1913. A u w e r s und F r ü h l i n g, Lieb. Ann. *422*, 200, 1921.

hexan von Schering-Kahlbaum ist durch andere unpolare Kohlenwasserstoffe verunreinigt. Die durch die Unsicherheit des Molekulargewichtes des Hexans entstehende Schwierigkeit lässt sich aber umgehen, wenn man statt der gewöhnlichen Formel für die Molpolarisation die ihr äquivalente von H. Müller[1]) angegebene Formel verwendet. Sie lautet:

$$P_2 = \frac{1}{n_2}\left(\frac{\varepsilon_{12}-1}{\varepsilon_{12}+2}V_{12} - \frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}V_1\right). \tag{1}$$

P_2 bezieht sich auf die Polarisation des gelösten polaren Stoffes; n_2 bedeutet die Zahl der Grammolekeln des gelösten Stoffes. ε_{12} die Dielektrizitätskonstante der Lösung. V_{12} das Volumen der Lösung, ε_1 und V_1 die Dielektrizitätskonstante bzw. das Volumen des unpolaren Lösungsmittels.

Bei Benutzung von Benzol als Lösungsmittel wurde die bequemere Müller sche Extrapolationsformel

$$\infty P_2 = P_1\left(\frac{M_2}{M_1} + \frac{3a}{\varepsilon_1^2+\varepsilon_1-2} - \frac{b}{\rho}\right) \tag{2}$$

benutzt.

Hier bedeutet ∞P_2 den auf unendliche Verdünnung extrapolierten Wert von P_2, M_1 und M_2 die Molekulargewichte des gelösten Stoffes bzw. des Lösungsmittels. Die Konstanten a und b haben folgende Bedeutung: Stellt man die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante (ε_{12}) bzw. der Dichte (ρ_{12}) der Lösung von der Konzentration graphisch dar und zeichnet die Tangenten dieser Kurven:

$$\varepsilon_{12} = \Phi(f_2) \tag{3}$$

und

$$\rho_{12} = \Psi(f_2) \tag{4}$$

im Punkte $f_2 = 0$ ein, so gibt a die Neigung der Tangente zur Kurve (3) und entsprechend b die Neigung der Tangente zur Kurve (4) an.

Die Berechnung der Molekularrefraktion erfolgt in analoger Weise.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante wurde mit Hilfe der vom Verfasser in seinen früheren Mitteilungen beschriebenen Anordnung durchgeführt.

4) *Messergebnisse.* Die Resultate der Messungen sind in den Tabellen II und III zusammengestellt. Fig. 1 und Fig. 2 geben die Messergebnisse im Falle der Benzollösung graphisch wieder.

---

[1]) H. Müller. Phys. ZS., *34*, 689, 1933.

Aus diesen Tabellen geht deutlich hervor, dass die beiden Substanzen aus Dipolmolekülen bestehen. Das elektrische Moment dieser Dipole hat den Wert $1.4.10^{-18}$ elektrostat. Einh.

Tabelle II.

1,4-Dihydronaphthalin in Hexan. $t = 25^0\ C$

$\rho_1 = 0{,}6636$ $\rho_2 = 0{,}9973$
$\varepsilon_1 = 1{,}914$ $\nu_2 = 1{,}5600$
$\nu_1 = 1{,}3765$ $R_2 = 42{,}3\ cm^3$

V_1 cm³	V_{12} cm³	ε_{12}	n_2	P_2 cm³
272,87	291,85	1,976	0,15270	65
261,00	271,10	1,969	0,08257	72
341,55	347,60	1,953	0,04994	80
303,00	306,10	1,936	0,02607	78

Tabelle III.

1,2-Dihydronaphthalin in Benzol. $t = 25^0\ C$

$\rho_1 = 0{,}8732$ $a = 3{,}140$
$\varepsilon_1 = 2{,}275$ $b = 0{,}2343$
$\nu_1 = 1{,}4970$ C[1] $= 0{,}3364$

ρ_{12}	ε_{12}	ν_{12}	f_2
0,8851	2,352	1,5042	0,0555
0,8802	2,331	1,5010	0,0301
0,8775	2,311	1,5000	0,0180
0,8760	2,302	1,4988	0,0117
0,8745	2,283	1,4980	0,00499

5) *Fehlerdiskussion.* Die Genauigkeit der oben angegebenen Messergebnisse ist auf etwa 10% zu schätzen. Dieser verhältnismässig grosse Fehler ist durch unvermeidliche Verunreinigung der benutzten Präparate

---

[1]) C stellt die Neigung der Tangente der $\nu^2_{12} = X\ (f_2)$ Kurve im Punkte $f_2 = 0$ dar.

gerechtfertigt. Bekanntlich werden beide Dialine leicht durch Oxydation wieder in Naphthalin verwandelt [1]). Die Ansammlung *vom unpolaren* Naphthalin verursacht einen verhältnismässig grösseren Fehler in der Bestimmung der Konzentration. Die Feststellung des *polaren* Charakters beider Dialine wird dadurch selbstverständlich nicht beeinträchtigt.

6) *Schlussfolgerungen.* Es ist erwiesen, dass die 1,4-Dialinmolekel polar ist. Diese Tatsache berechtigt zur Annahme, dass die Asymmetrie des Tetralinmoleküls vorwiegend durch Änderung des Benzolkernes verursacht wird.

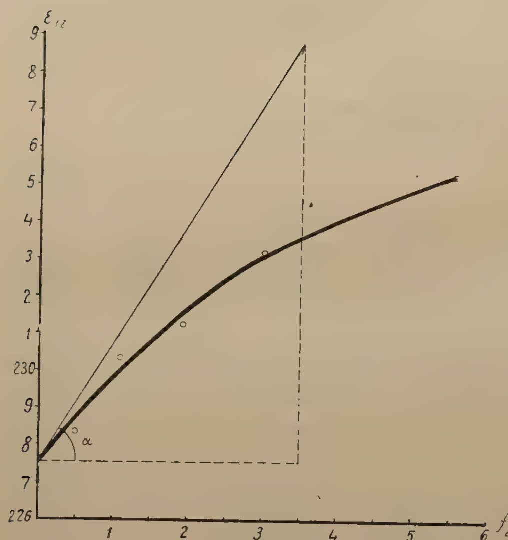


Fig. 1.

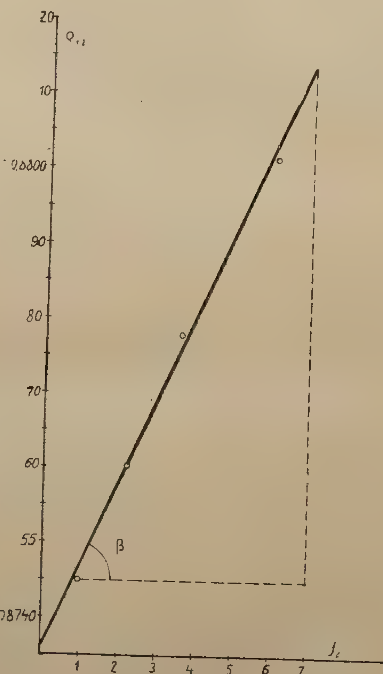


Fig. 2.

Es ist bemerkenswert, dass für beide Dialinisomere nahezu derselbe Wert des Dipolmomentes gefunden wurde. Die experimentell sich ergebenden Unterschiede liegen innerhalb der Fehlergrenzen der benutzten Messmethode. Ihre Genauigkeit reicht vielleicht nicht aus, um die kleinen Un-

[1]) Herr Doz. Dr. W. Kemula, Assistent des I. Chemischen Instituts der Universität Lwów, hat an den von mir benutzten Präparaten diese vor sich gehende Umwandlung im Absorptionsspektrum feststellen können.

terschiede der Dipolmomente zu entdecken, welche durch die Verschiebung der Doppelbindungen im Benzolkern etwa verursacht werden könnten.

Der Verfasser benutzt die Gelegenheit, um dem Direktor des Instituts für Experimentalphysik Herrn Prof. Dr. St. Loria für anregende und fördernde Unterstützung während dieser Untersuchungen herzlichst zu danken.

Institut für Experimentalphysik der Universität Lwów.

Eingegangen am 6. Juli 1934.

Z. Klemensiewicz i Z. Bodnar.

Badania nad domniemaną promieniotwórczością *La*, *Y* i *Sb*.

Über die vermutliche Radioaktivität von La, Y und Sb.

Zusammenfassung.

Es wurden *La*-, *Y*- und *Sb*-Verbindungen in üblicher Reinheit auf ihre etwaige Radioaktivität mittels Ionisationsmethode geprüft.

La- und *Y*-Salze zeigten merkliche Aktivität, die sich jedoch auf Verunreinigungen durch *Ac*- und *Th*-Körper zurückführen liess.

Sb-Verbindungen besitzen keine bei der angewandten Methode, die noch 1/10 der *KCl*-Strahlung nachzuweisen gestattet, nachweisbare Aktivität.

Auch mit Paraffinbedeckung war das Ergebnis bei allen genannten Elementen negativ.

Lwów (Lemberg), I. Physikalisches Institut der Techn. Hochschule.

Eingegangen am 13. Juli 1934.

Na Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie w r. 1932 podał jeden z nas do wiadomości wyniki badań, prowadzonych wspólnie z Wł. Lewickim, nad związkami *La* i *Y*, u których znaleziono, tak metodą fotograficzną jak i jonizacyjną, słabą promieniotwórczość. Promieniowanie było tak mało przenikliwe że zatrzymywał je nietylko cienki papier i cellofan, ale nawet—jak się zdawało—kilkumilimetrowe warstwy powietrza o normalnej gęstości. Gdyby na podstawie badań A. Dorabielskiej, nad

wywiązywaniem ciepła przez połączenia tych właśnie pierwiastków, przypuścić, że wydzielają one promieniowanie neutronowe, to musiałoby istnieć — jak to Z. Klemensiewicz we wspomnianym komunikacie zaznaczył — odpowiednie promieniowanie odrzutowe, które chociażby złożone z cząstek obojętnych, przy tych prędkościach musiałoby wywoływać silną jonizację. Stwierdzone promieniowanie mało przenikliwe, jakościowo odpowiadające tej hypotezie, ilościowo było za słabe, w porównaniu z efektem cieplnym stwierdzonym przez Dorabialską. Ponadto promieniowanie neutronowe musiałoby w papierze i cellofanie wzbudzić silnie jonizujące promieniowanie protonowe, którego Z. Klemensiewicz i Wł. Lewicki nie znaleźli. Na tym samym zjeździe przedstawiła natomiast A. Dorabialska wyniki badań, w których znaleziono drogą fotograficzną, a częściowo i jonizacyjną, u soli *La, Y, Sc, Sb* i *Bi* słabą promieniotwórczość, potęgującą się przy użyciu ekranów parafinowych. Nieco później tesame rezultaty dały i połączenia *Na, F* i *As*[1]). Wreszcie według Libby'ego i Latimera[2]) mają preparaty *La* wydawać cząstki α, czemu jednak przeczą badania Hevesy'ego i Pahla[3]). Podobnie zaprzeczają istnieniu promieniowania neutronowego na podstawie badań fotograficznych S. Pieńkowski i J. Starkiewicz[4]). W komunikacie wreszcie, wygłoszonym na III Zjeździe Chemików Polskich we Lwowie w 1933[5]), A. Dorabialska znajduje, że połączenia *La, Y, Sc, As, Sb, Bi, F, Nb* i *Ta* dają, w warunkach przez nią użytych, mniej lub więcej silne prądy jonizacyjne, które wzrastają przy użyciu ekranów parafinowych. Prądy te jednak maleją szybko z czasem do b. małych wartości, tak że istnienie promieniotwórczości w zwykłem tego słowa znaczeniu zdaje się Autorka podtrzymywać już tylko odnośnie do połączeń *Sb*.

Niniejszem publikujemy rezultaty badań, prowadzonych z przerwami od dwu lat, nad związkami *La* (azotan i chlorek), *Y* (azotan) i *Sb* (tlenek, tlenochlorek i siarczek). Mieliśmy do rozporządzenia preparaty różnego wieku i pochodzenia (przeważnie od Kahlbauma). Nie poddawaliśmy ich żadnym zabiegom, nawet suszeniu. Mierzyliśmy wyłącznie prądy nasycenia, płynące stale przy napięciu 200 V, utrzymywanem bez przerwy na okładkach kondensatora, zrobionego świeżo z 1 mm blachy cynkowej. Elektrody z tego samego materjału o średnicy

[1]) W. Świętosławski, A. Dorabialska i E. Turska. C. R. de l'Ac. Pol. Oct. 3, 1932.

[2]) Libby and Latimer, J. Am. Chem. Soc. *55*, 433, 1933.

[3]) Hevesy and Pahl, Nature, 434, 1933.

[4]) S. Pieńkowski i J. Starkiewicz, Acta Phys. Pol. *II*, 105, 1933.

[5]) A. Dorabialska, Roczn. Ch. *14*, 105, 1934.

23 cm i odstępie 12 cm przytrzymywane były drutami z mosiądzu, osadzonemi w talerzykach z „Orki". Preparaty w warstwach najczęściej 1—3 mm grubości, umieszczano bądź na talerzu z cynku, bądź na miseczkach szklanych, które jednak okazały się silniej promieniotwórcze. Przy użyciu miseczek szklanych, wzgl. płytek parafinowych, nasadzano jeszcze z wierzchu pomocniczą elektrodę z siatki glinowej, połączoną elektrycznie z elektrodą właściwą. Izolacja tego kondensatora i czystość promieniotwórcza były doskonałe. W połączeniu z elektrometrem Lindemanna, którego cecha wynosiła 45 podziałek na 1 wolt, dostawaliśmy dla pustego kondensatora opadanie o kreskę w przeciągu 8 min. t. j. prąd (w dowolnych jednostkach) około 4, dla *KCl* i KNO_3 około 15. Całe urządzenie zamknięte było w uziemionej budzie, ogrzewanej dla osiągnięcia stałej wilgotności 60%.

1. Różne sole *La* i *Y* dawały prądy, dochodzące do 60 *(La)* i 30 *(Y)*. Prądy te przy cienkich warstwach (otrzymanych przez odparowanie roztworów alkoholowych) wzrastały z grubością warstwy. Z powodu hygroskopijności, zwłaszcza soli *Y*, preparaty miały powierzchnię wilgotną.

2. Po przykryciu płytką parafinową o grubości 1—5 mm, prądy malały do 0. Już cellofan 0,02 mm osłabiał je do $^1/_{30}$ wartości.

3. Dla zorjentowania się co do możliwych zanieczyszczeń ciałami promieniotwórczemi znanemi, przedmuchano naprzód roztwory soli *La* i *Y* metodą cyrkulacyjną w aparacie H. W. Schmidta, jednak przy użyciu tego samego co przedtem elektrometru. Otrzymano w tych warunkach maksymalne prądy około 130. Jest to bardzo mało, gdyż emanacja zebrana w ten sam sposób z 1 litra lwowskiej wody wodociągowej, której promieniotwórczość wynosi średnio 5 jedn. Machego, daje w tych warunkach prąd 1060. Preparaty nasze zawierały więc bardzo mało ciał radowych. Następnie przedmuchiwaliśmy przez roztwory soli *La* i *Y* powietrze, które przechodziło potem przez filter z waty i rurę szklaną, z osiowo rozpiętym drutem o naboju ujemnym. Używano dwu szybkości przepływu tak dobranych, by zbierać bądź to wyłącznie osad czynny *Th*, bądź głównie osad *Ac*. Drut, zwinięty na specjalnej ramce badano w opisanym poprzednio urządzeniu na opadanie promietwórczości z czasem. Prądy wynosiły po 5 minutach od przerwania przepływu: przy szybkim przepływie: 200 *(La)* i 80 *(Y)*, przy powolnym kilkakrotnie mniej. Z tego, jak i z kształtu krzywych opadania, okazuje się, że użyte preparaty zawierały dość znaczne ilości ciał szeregu aktynowego, a także i torowego, co dostatecznie uzasadnia ich promieniotwórcze własności. O przypadkowym charakterze ich promieniotwórczości świadczy również fakt, że przez zadanie $BaCl_2$ i strąceniu H_2SO_4 otrzymano przesącze kilkakrotnie mniej czynne.

Możemy zatem stwierdzić, że w dzisiejszym stanie badań niema do-

wodu na to, ażeby *La* i *Y* lub ich połączenia posiadały promieniotwórczość jakiegokolwiek rodzaju.

4. Badano wreszcie w kondensatorze płaskim Sb_2O_3, $SbOCl$ i Sb_2S_3. Ciała te, zarówno same, jak i po przykryciu parafiną, nie okazały promieniotwórczości w granicach czułości metody, wynoszących około $^1/_{10}$ promieniotwórczości KCl.

B. I. Zakład Fizyczny Politechniki Lwowskiej.

Rękopis otrzymany dn. 13 lipca 1934.

Eugenjusz Skorko.

Absorption of Iodine Vapour at high Temperatures.

Absorbcja pary jodu w wysokich temperaturach[1]*).*

Streszczenie.

Zbadano w dziedzinie 5000—2900 Å absorbcję świecącej pary jodu (temp. 800—1100° *C*) w zależności od prężności. Stwierdzono, że ze wzrostem prężności pary wzrasta absorbcja ciągła w obszarach 5000—4000 Å i 3100—2900 Å, równocześnie zaobserwowano, że w temperaturze około 800° *C* przy odpowiedniej prężności pary występuje ciągłe pasmo absorbcyjne o ostrej długofalowej krawędzi przy 3427 Å, i że w temperaturze około 900° *C* występuje drugie takie samo pasmo o krawędzi przy 3263 Å. Intensywność obu pasm rośnie ze wzrostem temperatury. W temperaturze 1050° *C* i przy prężności około 1 atm. obydwa, dotychczas w niższych temperaturach ciągłe pasma, rozpadają się na szereg rozmytych pasm pojedyńczych. Pasma powyższe wymierzono i stwierdzono, że wyniki pomiarów poszczególnych pasm w przeważnej liczbie przypadków wykazują zgodność z pasmami fluorescencji, otrzymanemi przez Oldenberga[2]) podczas badania zależności ultrafioletowej fluorescencji pary jodu od ciśnienia obcego gazu. Charakterystycznemi cechami zaobserwowanych pasm absorbcyjnych są: a) ostra długofalowa granica z maximum intensywności leżącem przy samej granicy, b) rozpadanie się w miarę wzrostu temperatury i ciśnienia pasma pierwotnie ciągłego na szereg pasm pojedyńczych. Wstępne badania fluorescencji rezonansowej pary jodu w wysokich temperatu-

---

[1]) Praca referowana na VI Zjeździe Fizyków Polskich w Warszawie we wrześniu 1932 r.: streszczenie tej pracy wydrukowano w Nature, *131*, 366, 1933.

[2]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys., *25*, 136, 1924.

rach i przy odpowiednich ciśnieniach, przy których występują pojedyncze pasma absorbcyjne, nie dały pozytywnego wyniku.

Zakład Fizyki II Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie.

Rękopis otrzymany dn. 11 lipca 1934.

Introduction. Pringsheim and Rosen[1]) have found a new system of absorption bands of the iodine vapour at temperatures between 600°—800° *C*. This investigation was continued for temperatures above 800° *C*, when the emission of the, so called, thermoluminiscence spectrum (lately investigated by Kondratjew and Leipunsky[2]) takes place.

Experimental. For this purpose the iodine was three times distilled in vacuo and sealed off in a quartz tube of 26 cm length with two flat windows at the ends. Before being sealed off the tube was heated in an electric furnace at about 1000° *C* during 10 hours. As sources of light were used incandescent lamps (Vitalux and the Nernst filament) and the spark under water giving the continuous spectrum to 2900 Å. U. The tubes with iodine vapour were heated during the exposures in an electric furnace with the nichrome band. The spectrograms were taken with a Fuess' medium quartz spectrograph. The temperature was measured with a *Pt-PtRh* thermo-couple. The absorption spectra of iodine vapour were investigated in the region between 5000—2900 Å. U. at temperatures 800°—1100° *C* and vapour pressure ranging from 0,13 to 1000 mm *Hg*. The change of vapour pressure was caused by temperature change of the side tube containing some iodine crystals.

Results. It was found, that the absorption spectrum at 750° *C* and the pressure about 100 mm *Hg* shows the continuous absorption covering the region between 5000—4300 Å. U., which broadens towards the short wave-lengths with increase of vapour pressure and reaches at 1 atm. 4000 Å. U. At the same time the weak continuous absorption (3100—2900 Å. U.) becomes stronger and its maximum is shifted towards the long waves. At temperatures above 800° *C* and vapour pressure about 80 mm *Hg* a new continuous absorption band appeared with an abrupt limit on the long wave side at 3427 Å. U. The increase of temperature

---

[1]) P. Pringsheim and B. Rosen, ZS. f. Phys., *50*, 1, 1928.

[2]) V. Kondratjew and A. Leipunsky, ZS. f. Phys., *50*, 366, 1928.

caused the general increase of this absorption band and the appearance of a new continuous band also with a prominent long wave limit at 3263 Å. U. Further increase of temperature up to 1050° *C* leads to the appearance of many close diffuse bands on the continuous background of both these bands (3427 and 3263 Å. U.). These narrow diffuse bands extend from 3427 up to 2974 Å. U. Table I gives the approximate conditions under which both kinds of bands appear.

Table I.

Limit of band.	Broad continuous band appears at		Narrow bands appear at	
	t	*p* in mm *Hg*	*t*	*p* in mm *Hg*
3427 Å	775°	80	1050°	760
3263 Å	885°	760	1050°	760

It is worth while mentioning that with increasing temperature (up to 1050° *C*) the broad continuous band at 3263 Å U. appears at much lower pressure (150 mm *Hg*).

The maxima of the absorption of both bands are situated close to the long wave-length edge; the change of temperature from 800° to 1100° *C* dit not affect this distribution of the intensity. Owing to the diffuseness of the bands it was impossible to measure the bands accurately. Table II gives the measured maxima of intensity of each band with an accuracy of ± 1 Å. U.

Table II.

λ Å. U.	ν cm^{-1}	λ Å. U.	ν cm^{-1}	λ Å. U.	ν cm^{-1}	λ Å. U.	ν cm^{-1}
3419	29240	3263	30638	3161	31626	3059	32681
3403	29377	3253	30732	3151	31727	3052	32756
3386	29525	3245	30808	3141	31828	3042	32864
3369	29674	3238	30874	3132	31919	3035	32939
3353	29815	3228	30970	3123	32011	3029	33005
3339	29941	3219	31057	3112	32124	3019	33114
3327	30048	3211	31134	3105	32197	3009	33224
3309	30212	3199	31251	3095	32301	3001	33313
3295	30340	3188	31359	3084	32416	2994	33390
3283	30451	3180	31437	3076	32500	2984	33502
3273	30544	3171	31527	3967	32596	2974	33615

The fig. 1 represents a photograph of absorption spectrum at 1050° C and about 1 atm. vapour pressure.

The emitter of bands. It was of great importance to find the genuine emitter of these bands. For this purpose the experiments were repeated with three different quartz tubes filled with great care after many destillations of the iodine crystals in vacuo. The results were identical with the former ones. Since the intensity of the new bands increases with increasing temperature the emitting chemical compound should be endothermic. But an iodine compound of such character is not known. Hence we are lead to assume that only the iodine molecules are responsible for the above bands.



Fig. 1.

The assumption that the iodine molecules are responsible for the observed absorption bands (3427, 3263 Å. U.) is corroborated by the correspondence between the obtained absorption bands and the well known emission bands.

The comparison of the absorption bands with the emission band at 3460 Å. U. Oldenberg[1]) investigating the influence of foreign gases on the ultraviolet fluorescence of iodine vapour observed a continuous emission band with the sharp long wave limit at 3460 Å. U., when the pressure of the admixed gas was rather high. This band appeared already at pressures of some mm of N_2 but at $p = 260$ mm spread into many close diffuse bands, which could not be resolved even by instruments of great resolving power. The increase of pressure sufficient to extinguish most of the ultraviolet fluorescence spectrum did not influence the intensity and sharpness of the band at 3460 Å. U. The maxima of intensity lie at 3429—3421 Å. U. and at 3250 Å. U.

The continuous fluorescence band at 3460 Å. U. and the absorption bands described in this paper have the following common features:

a) Both bands appear at sufficiently high pressures of the iodine vapour or of the admixed gas.

b) The distribution of the intensity is similar: an abrupt slope on the long wave-length side and a mild one on the short wave-length side.

---

[1]) l. c.

c) Both band change the appearance showing many narrow diffuse bands on the continuous background; in fluorescence under the influence of increased pressure of the admixed gas and in absorption with the increase of temperature or pressure of iodine vapour.

The measurements of the maxima of the particular absorption bands in the region 3250—3050 Å. U agree with Oldenberg's data concerning the fluorescence bands so far as their diffuseness allows to estimate. In the region 3427—3250 Å. U. there are the following differences between absorption and fluorescence bands. The number of close bands in absorption is by four less than that in fluorescence, and the observed bands show a somewhat irregular increase of $\Delta\nu$ with the wave-length, whilst in the fluorescence Oldenberg finds the decrease of $\Delta\nu$ in the same direction. Owing to the small accuracy of the measurements it is difficult to decide if this change in $\Delta\nu$ is genuine.

The abrupt long wave limit in absorption lies at 3427 Å. U, where according to Oldenberg[1]) and Filippow[2]) the fluorescence band reaches maximum. The limit of the fluorescence band lies at 3460 Å. U. It is interesting to note that Hirschlaff[3]) found this limit at 3439 Å. U. by 640° *C*, but it is rather difficult to suppose that this shift is caused by change of temperature.

Gerlach and Gromann[4]) have investigated the emission of iodine vapour due to the electrical discharges and found the continuous emission band with long wave limit at 3460 Å. U. This band appeared at very low vapour pressure (0,01 mm *Hg)* and its long wave limit was not affected by any change of the vapour density, the temperature and the conditions of excitation. The increase of the electric current in a capillary discharge tube caused many diffuse close bands to appear on the background of this continuous emission band[5]).

The reason why Pringsheim and Rosen[6]) failed to detect the above bands although the temperature used by them was sufficiently high, seems to be due to their column of vapour being much too short (6 cm).

Discussion. Oldenberg at first ascribed these close bands to the recombination of ions („Ionenvereinigungsleuchten"), but later[7]), taking into account the investigation on fluorescence of iodine vapour in electric

---

1) l. c.
2) A. Filippow, ZS. f. Phys. *50*, 861, 1928.
3) E. Hirschlaff, ZS. f. Phys., *75*, 325, 1932.
4) W. Gerlach and F. Gromann, ZS. f. Phys., *18*, 239, 1923.
5) G. Cario and O. Oldenberg, ZS. f. Phys., *31*, 914, 1925.
6) l. c.
7) O. Oldenberg, ZS. f. Phys., *27*, 189, 1924.

field, he came to the following conclusion: Iodine molecule, excited by the absorption of a photon of the energy corresponding to the wave-length 1854 — 1862 Å. U. reaches by the collisions the state, which becomes the upper state of the fluorescence band at 3460 Å. U.

The appearance of these bands in absorption seems to be at variance with both Oldenberg's assumptions.

The explanation of Gerlach and Gromann ascribing the emission band at 3460 Å. U. to the electron affinity in connection with appearance of this band in absorption cannot be maintained either. Pringsheim and Rosen undertook the difficult task to arrange the energetic levels of the iodine molecule but the emission band at 3460 Å. U. did not fit in their scheme. The recent efforts of Curtis and Evans[1]) to revise all results and to construct the complete scheme of energy levels of iodine molecule were also not succesful in respect to the band 3460 Å. U.

Taking into account a strong tendency of iodine molecule to emit the fluorescence radiation (to each absorption spectrum corresponds a resonance one), it was worth while trying to obtain the resonance spectrum excited by the lines of the region 3427—3000 Å. U. at high temperatures. The attempt to get it with *Al* and *Zn* sparks have failed.

Note added later. During farther investigations on the absorption of iodine vapour at high temperatures, using a hydrogen lamp as source of light following new continuous bands were found: at 2880, 2883, 2773 and 2716 Å. U. These bands agree completely with emission bands received by Fruth[2]) in low voltage arc. A detailed report will be published later.

In conclusion I wish to express my sincere thanks to Professor Józef Patkowski, Ph. D., under whose supervision this investigation has been conducted, for many valuable advices and helpful interest throughout of the progress of the work.

Physical Laboratory, Stefan Batory University, Wilno (Poland).

Manuscript received July 11-th 1934.

---

[1]) W. E. Curtis and S. F. Evans, Proc. Roy. Soc. London (A) *141*, 603, 1933.

[2]) H. F. Fruth, Phys. Rev. *31*, 614, 1928.

M. Sąsiadek i T. Tucholski[1]).

Die Manometerbombe und ihre Anwendung zur Untersuchungen der Explosionseigenschaften der Pikrate.

Bomba manometryczna i jej zastosowanie do badań własności wybuchowych pikrynianów.

Streszczenie.

W zakładzie naszym, po przeprowadzeniu szeregu badań nad własnościami optycznemi eksplozyj i detonacyj, zapoczątkowane zostały przez S. Kalandyka badania jonizacji, zachodzącej przy wybuchach. Do badań tych okazało się konieczne zbudowanie bomby manometrycznej, pozwalającej na wykonywanie obserwacyj w całkowicie zamkniętej przestrzeni, i zaopatrzonej w indykator, którym możnaby jednocześnie mierzyć całkowity przebieg zmian ciśnienia, od chwili początkowej, poprzez maksimum do całkowitego obniżenia. Jako pierwszy etap zamierzonej pracy w publikacji niniejszej podano:

1) opis bomby z indykatorem i urządzenia rejestrującego (rys. 1 i rys. 2);

2) wyniki pomiarów ciśnienia wybuchowego (pikrynianów), otrzymane przy różnych gęstościach ładowania Δ bomby manometrycznej;

3) wyniki pomiarów ciśnienia wybuchowego w zależności od katjonu pikrynianu przy tych samych gęstościach ładowania, obliczanych względem reszty pikrynowej.

Pikrynianami, jako materjałem doświadczalnym, posługiwano się ze względu na to, że tworzą one komplet związków o szerokiej skali włas-

---

[1]) Den konstruktiven Teil samt Apparatur bearbeitete M. Sąsiadek, den chemischen Teil T. Tucholski.

ności wybuchowych, a jednocześnie posiadają jedno i to samo źródło energji wybuchowej — resztę pikrynową ($C_6H_2(NO_2)_3O$). Dotychczasowe badania wybuchu pikrynianów różnych metali, ich kruszności oraz względnego ciśnienia wybuchowego, wykonywano metodami technicznemi: odkształceniem kreszerów na krusznościomierzu oraz rozdęciem, powodowanem ciśnieniem wybuchowem, ołowianych bloków Trauzla. Badania owe pouczyły, że większość z pośród badanych pikrynianów działa słabiej niż kwas pikrynowy, którego są one pochodnemi. Wyjątek stanowią pikrynian miedzi i pikrynian srebra, detonujące z równą, względnie z większą siłą od kwasu pikrynowego.

Pomiary ciśnienia wybuchowego pikrynianów w bombie manometrycznej dały następujące wyniki:

1) Zwiększenie gęstości ładowania powoduje prawie proporcjonalny przyrost maksymalnego ciśnienia wybuchowego (por. tabl. 1 i wykres rys. 8). Użyte do tej serji pomiarów pikrynian srebra i pikrynian potasu zachowywały się podobnie, jak zachowują się prochy bezdymne.

2) Badania wpływu katjonu pikrynianu na ciśnienia, wytwarzane rozpadem wybuchowym pikrynianów, wykazały, że pikryniany, mające za katjon metale, tworzące po wybuchu tlenki, okazują niższe maksymalne ciśnienia wybuchowe. Tak zachowują się pikryniany *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* i *Cu*, natomiast pikryniany *Ag*, *Tl* i *Pb*, które wybuchając wyzwalają metal w czystej postaci, wytwarzają wyższe ciśnienia maksymalne (por. tabl. 2 i wykres rys. 9).

3) Pikryniany *Na* i potasowców, pikrynian *Ag* i pikrynian *Cu*, zapalane w bombie manometrycznej żarzącym się drucikiem, wybuchają i spalają się w czasie od 0,0015 do 0,0063 sekundy. Pikryniany *Tl* i *Pb* rozpadają się bardzo gwałtownie w tak krótkim czasie, że w naszych warunkach doświadczalnych nie udało się zmierzyć czasu ich rozpadu. Rozpad pikrynianów pierwszej grupy jest zapewne eksplozją, a drugiej detonacją.

Panu Profesorowi S. Kalandykowi dziękujemy za wskazanie powyższego tematu i za cenne rady, udzielane w czasie wykonywania pracy.

Zakład Fizyki Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu Poznańskiego.

Rękopis otrzymany dn. 14 lipca 1934.

1. *Einleitung.* Im hiesigen Institut wurden nach einigen Arbeiten, die die optischen Eigenschaften der Explosionsvorgänge [1]) und die thermischen Eigenschaften [2]) der Pikrate behandelten, durch S. Kalandyk [3]) Ionisationsuntersuchungen der Explosionsvorgänge begonnen. Zu ihrer Untersuchung erwies es sich nötig, eine Explosionsmanometerbombe zu konstruieren, die die Beobachtungen in völlig geschlossenem Raum erlauben sollte und deshalb mit einem besonderen Indikator versehen war, um zugleich den durch die Explosion verursachten Druck in seinem ganzen Verlauf zu messen.

In dieser Arbeit sind angegeben:

1) Die Beschreibung der Bombe und deren Registrationsapparatur;

2) die Messergebnisse des Explosionsdrucks der Pikrate, in Abhängigkeit von der Ladedichte Δ [4]) und;

3) die Messergebnisse des Explosionsdrucks der Pikrate in Abhängigkeit von dem das Pikrat-Kation bildenden Metall.

Die Pikrate wurden aus dem Grunde als Versuchsmaterial gewählt, weil sie eine Gruppe von Explosivstoffen darstellen, die einerseits einen grossen Bereich verschiedener Eigenschaften und andererseits immer ein und dieselbe Quelle der Explosionsenergie, das ist den Pikratrest $[C_6H_2(NO_2)_3O]$, besitzen; gerade deshalb erlauben sie die Untersuchung einer Reihe die Explosionen begleitender Vorgänge und zwar in Bezug auf das in der Verbindung sich befindende Metall und auf den Charakter des Verlaufs der Explosionsreaktion. Die bisherigen Untersuchungen der Explosionen von Pikraten verschiedener Metalle, deren Brisanz und der relativen Explosionsdrucke wurden mit technischen Methoden ausgeführt, wie durch Stauchung der Krescher auf dem Stauchapparat [5]) und durch Messung der durch den Druck der Explosionsgase verursachten Ausbau-

---

1) S. Kalandyk, L. Kozłowski, T. Tucholski. Compt. Rend. Soc. Pol. de Phys. *3*, 243, 1928. T. Tucholski, Bull. d'Acad. Pol. de Sc. et de Lettr. (A), 76, 1931.

2) T. Tucholski. Roczniki Chemji *12*, 57, 1932; *13*, 435, 1933; *14*, 125 und 259, 1934. Acta Phys. Pol. *1*, 351, 1932.

3) S. Kalandyk. Acta Phys. Pol. *1*, 295, 1932.

4) Δ bedeutet die Grammzahl des Explosivstoffs die auf ein cm³ Volumen der Explosionskammer der Manometerbombe fällt. $\Delta = G/V \ \frac{gr}{cm^3}$ worin G die Grammzahl des verwendeten Explosivstoffs und V das Volumen der Explosionskammer ist.

5) H. Kast. Spreng- und Zündstoffe. Post. Chemisch-technische Analyse, Braunschweig, II, 1031, 1908; R. Escales. Die Explosivstoffe, Leipzig, *IV*. 164, 1909.

chung im Trauzlschen Bleiblock [1]). Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass die meisten der untersuchten Pikrate schwächer wirken als die Pikrinsäure. von der sie sich ableiten [2]), Eine Ausnahme bilden die Kupfer- und Silber-Pikrate die mit gleicher, bezw. grösserer Kraft als die Pikrinsaure detonieren [3]).

2. *Beschreibung der Apparatur.* Die Explosionen wurden in der in Fig. 1., abgebildeten Bombe [4]) ausgeführt. In der aus Chromnickelstahl ausgeführten Bombe B ist an der einen Seite der Indikator I, an der anderen Seite ein Zündkopf K eingeschraubt. Zum Ableiten der Verbrennungsgase wird in dem Zündkopf ein Kegelventil Z angebracht. (Dieser Zündkopf wurde nur dann angewendet, wenn die Gase zur Analyse entnommen wurden. Sonst wurde der Zündkopf ohne Ventil K_1, Fig. 2. verwendet). In diesem Zündkopf befanden sich zwei Elektroden, von denen E_1 isoliert, die andere E_2 mit der Bombenmasse verbunden war. Zwischen den Elektroden befand sich ein Glühdraht D. Das innere Bombenvolumen betrug $V = 29$ cm³.

Der Kolben T ruht in dem inneren Rohr R_1; das Rohr R_1 ist in das äussere Rohr R_2 eingeschoben und beide sind durch die Mutter N festgehalten (ähnlich wie in dem Rumpfschen Indikator). Die während der Explosion entstehenden Gase drücken auf den Kolben T und rufen eine Längenänderung der beiden Rohre hervor, während der Kolben eine dieser Änderung entsprechende Verschiebung erfährt. Die Längenänderung liegt unterhalb der Elastizitätsgrenzen und ist deshalb proportional der sie verursachenden Kraft. Die Bewegung des Kolbens bewirkt eine Drehung des Spiegels L um die zur Zeichenebene senkrechte Achse. Die Fig. 2 stellt die zusammengestellte Apparatur dar. Eine Bogenlampe $Ł$ als Lichtquelle beleuchtet den Spalt Sz; das Strahlenbündel fällt nach dem Durchgang durch die Sammellinse S auf den Spiegel des Indikators und nach Spiegelung auf die Trommel Bb, wo das Bild des Spaltes Sz abgebildet wird.

Um die Lichtintensität zu vergrössern, wurde kurz vor der Trommel eine Cylinderlinse S eingebaut. Diese Trommel, die sich in der Kammer Ko befand, wurde durch einen Elektromotor $E. M.$, dessen Umdre-

---

[1]) R. Escales. l. c. *III*, 175, 1908.

[2]) H. Kast. Ztschr. f. ges. Schiess- und Sprengstoffw. 8, 1911: T. Tucholski. Wiadomości Techniczne Uzbrojenia, 278, 1934.

[3]) T. Tucholski. Wiadomości Techniczne Uzbrojenia, l. c.

[4]) Die Bombe wurde in den Werkstätten der Staatl. Höheren Maschinenbau und Elektrotechnischen Schule zu Poznań hergestellt.

hungszahl sich in weiten Grenzen ändern und mit dem Tachometer T mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1% messen liess, angetrieben. Die Lichtstrahlen gelangten in die Kammer durch den engen Schlitz Sp und bildeten auf der Trommel einen leuchtenden kleinen Fleck. Der Schlitz Sp wurde nur während der Explosion geöffnet und dann sofort durch den Schieber Za verschlossen. Auf die Trommel wurde ein Filmstreifen gelegt und mit ihr in der Kammer auf der Motorachse befestigt, worauf die Kammer verschlossen wurde. Die geladene Bombe wurde dann so aufgestellt, dass der Lichtfleck einige Millimeter vom Filmrande entfernt war, wobei die Schrauben S_1 und S_2 die Bombe in ihrer Lage festhielten. Nach der in Bewegungsetzung und Einregulierung der Umdrehungszahl des Motors wurde der Schlitz freigegeben und die Ladung in der Bombe durch den elektrischen Strom zur Entzündung gebracht, dann riefen die entstandenen Gase durch Druck auf den Kolben des Indikators eine Verschiebung des Lichtflecks hervor. In dieser Weise entstand auf dem Film eine Kurve (Fig. 4) für das *Na*-Pikrat und Fig. 5, für das *Ag*-Pikrat usw.). Auf diesen Kurven beobachten wir anfangs ein langsames, dann ein schnelleres Wachsen des Druckes. Nach Erreichen des Maximaldrucks fällt er langsam wegen des Temperaturabfalls der Gase ab und stellt sich auf einer gewissen Höhe ein, die dem Enddrucke entspricht. Da die Tourenzahl und der Umfang der Trommel bekannt sind, kann man ausser dem Druck auch die Reaktionszeit und den Wert für dp/dt berech-

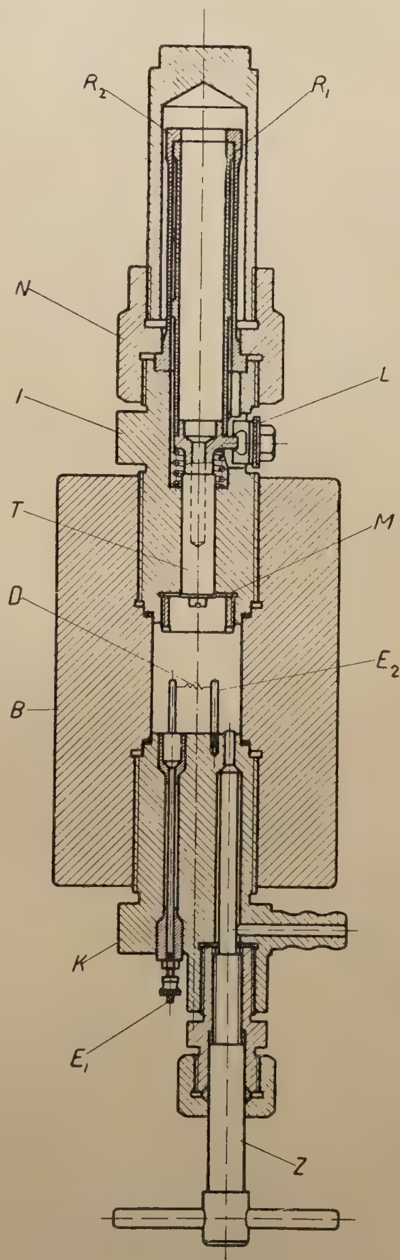


Fig. 1.

nen. Die Grösse $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{max} = tg\ \alpha$ bezeichnet den Höchstbetrag der Druckzunahme in dem Wendepunkt P auf der Druckkurve Fig. 3; in kg/cm² sec angegeben bezeichnet sie die Explosionseignenschaften des Stoffes.

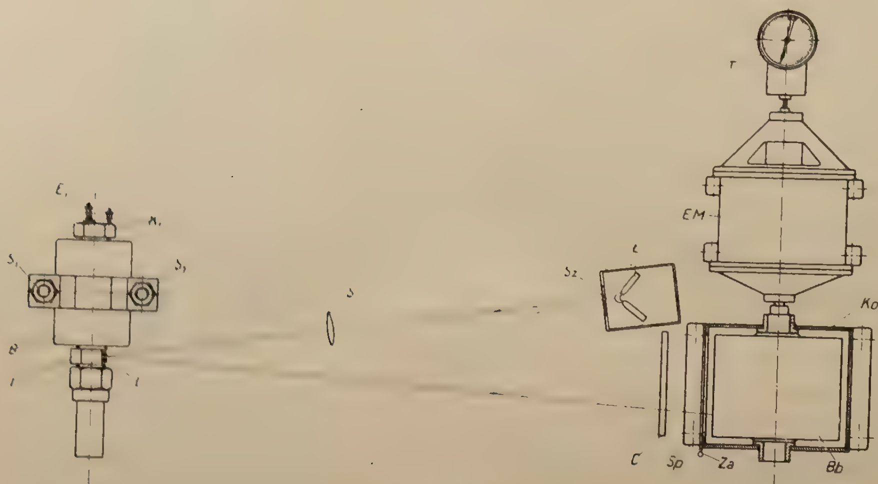


Fig. 2.

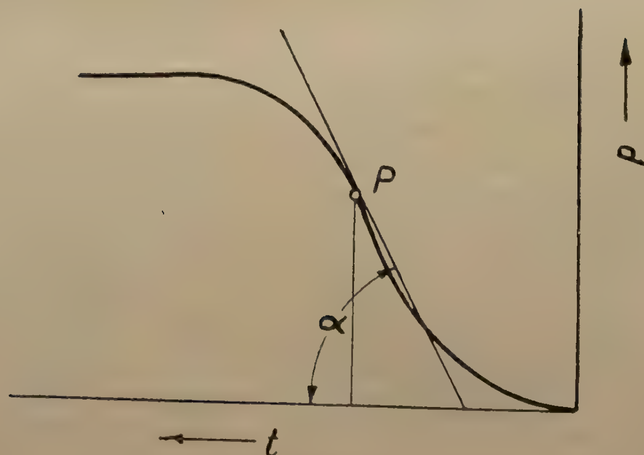


Fig. 3.

Von der Dichtigkeit der Bombe hatten wir uns durch Schiessen unter Wasser überzeugt; auf diese Weise konnte man sogar die kleinsten Undichtigkeiten entdecken. Die kleine Verschiebung des Kolbens erlaubt

eine Dichtung durch eine dünne Membrane M (Fig. 1), was sich als sehr wirksam erwies. Die Dauer der Eigenschwingungen des Indikators wurde unter Berücksichtigung des Eigengewichts der Rohre R_1 und R_2 und des Kolbens berechnet; die Zeitdauer betrung $T = 0{,}000133$ sek; in Wirklichkeit betrug sie mehr, wass sich dadurch erklären lässt, dass die Schwingungen gedämpft sind. Die Eichung des Indikators wurde mit Hilfe einer Hebelpresse in einem Bereich von 0—3000 kg/cm² durchgeführt. Von Zeit zu Zeit geprüft, zeigte er fast keine Abweichunegn.

3. *Pikrate.* Die Pikrate wurden aus chemisch reinen Metallverbindungen und chemisch reiner Pikrinsäure (Schering-Kahlbaum) erhalten. Sie wurden durch Erwärmen im Trockenschrank bei Temperaturen, die die vollständige Vertreibung des Kristallisationswassers hervorrufen, getrocknet [1]). Die Ladungen werden hergestellt, indem man die entwässerten Pikrate in walzenförmige, aus dünnem Papier verfertigte Hülsen schüttet; mit der Hand gestampft, werden sie mit einem 0,20 mm dicken Konstantan-Draht durchzogen, der dann samt der Ladung zwischen den Elektroden der Bombe (E, E_1, Fig. 1) zwecks Entzündung aufgehängt wurde. Die Zündung, die die Explosion der Pikratladung hervorruft, wurde durch Glühen des Konstantandrahtes bewerkstelligt.

4. *Einfluss der Ladedichte auf den Explosionsdruck.* In der ersten Messerie wurde der Einfluss der Ladedichte auf den Explosionsdruck der Pikrate untersucht. Als Versuchsmaterial dienten die Silber und Kaliumpikrate, aus denen Ladungen von stets gleicher Dichte, die beim Silberpikrat 1,40 und beim Kaliumpikrat 1,12 betrug, hergestellt wurden. Die Massen der einzelnen Ladungen, die Ladedichte und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I [2]) zusammengestellt. Die Fig. 8 stellt die gefundenen Maximaldrucke in Abhängigkeit von der Ladedichte Δ dar. Zum Vergleich wurden ähnliche Messungen mit rauchlosem Pulver K. C. der Państwowa Wytwórnia Prochów in Pionki ausgeführt. Man ersieht hieraus, dass die Steigerung des Maximaldruckes von der Ladedichte der Pikrate abhängig ist, genau so wie wir es bei Anwendung des rauchlosen Pulvers beobachten. Diese Abhängigkeit ist annähernd proportional.

5. *Einfluss des Pikrat-Kations auf den maximalen Explosionsdruck.* Die Quelle der die Explosionskraft der Pikrate darstellenden Energie ist der Pikrinsäurerest $[C_6H_2(NO_2)_3O]$. Um den Einfluss der Kationen, d. i. der

---

1) T. Tuchołski. Roczniki Chemji, *13*, 435, 1933; *14*, 125, 1934.

2) Die Abweichungen betragen nicht mehr als 5%.

Tabelle I.

	Ladung gr	Lade-dichte Δ gr/cm³	Maximal-druck kg/cm²	Verbren-nungszeit sec
Rauchloses Pulver K. C.	5,08	0,175	2230	0,00285
Rauchloses Pulver K. C.	2,90	0,100	1200	0,00440
Rauchloses Pulver K. C.	1,45	0,05	540	0,0057
Silber-Pikrat	5,00	0,17	1428	0,00304
"	3,50	0,121	980	0,00426
"	2,00	0,069	561	0,00284
"	1,00	0,0345	285	0,00227
Kalium-Pikrat	5,20	0,179	1392	0,00209
"	4,00	0,138	1040	0,00218
"	2,80	0,0965	710	0,00218
"	1,60	0,055	318	0,002

Metalle auf die Explosionseigenschaften verschiedener Pikrate zu untersuchen, sollte man die Masse der Ladung derart wählen, dass sie immer

Tabelle II.

Pikrat		Lade-dichte Δ gr/cm³	Maximal-druck kg/cm²	Verbren-nungszeit sec.
	Ladung gr			
Na	2,62	0,090	647	0,0063
K	2,80	0,097	710	0,00218
Rb	3,27	0,112	711	0,00152
Cs	3,77	0,130	685	0,00161
Cu	2,72	0,094	789	0,00150
Ag	3,50	0,121	980	0,00426
Pb	3,47	0,120	905	—
Tl	4,52	0,155	860	—

ein und dieselbe Menge dieses Restes enthält. In unseren Versuchen nahmen wir diese Menge zu 2.382 gr an, welche in 3,50 gr *Ag*-Pikrat, 4.54 gr *Tl*-Pikrat usw., wie es Tabelle II. angibt, enthalten sind. Die La-

dungen der verschiedenen Pikrate hatten immer 24 mm Höhe und 11 mm Breite. Auf diese Weise war die Ladedichte der Bombe mit dem Pikratrest immer konstant und betrug fast 0,082 gr/cm³.

Die Messergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt, die Maximaldruck und Verbrennungsdauer der Pikrate folgender Metalle: *Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Tl, Pb* enthält. In Fig. 9 finden wir die Abhängigkeit des Maximaldruckes von der Atomzahl *N* des Pikratkations. Ausserdem sind in Fig. 4—7 einige Kopien von den photographischen Aufnahmen der gewonnenen Druckkurven wiedergegeben. Die Ergebnisse sind im einzelnen folgende:

Natriumpikrat. Der Explosionsdruck des *Na*-Pikrats, Fig. 4, steigt am Anfang ziemlich langsam, dann schneller und von einem Wendepunkt

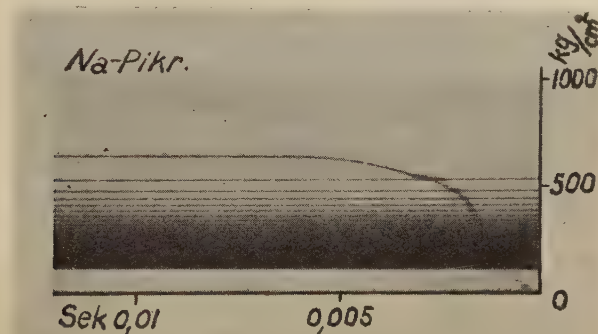


Fig. 4.

an erreicht er sein Maximum in einem viel langsameren Tempo, als man es bei den übrigen Pikraten beobachtet. Der Neigungswinkel der Kurve ist klein. Die Reaktionszeit beträgt im Durchschnitt 0,0063 Sek. und $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{max} =$ 3,15. 10⁵ kg/cm² sec. Nach der Explosion verbleibt in der Bombe Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat und winzige Mengen von Kohlenstoff. Ammoniak lässt sich ganz deutlich wahrnehmen.

Kalium-, Rubidium- und Caesiumpikrate. Die Druckkurven dieser drei Pikrate sind einander ähnlich. Ihre steilere Neigungskurve im Vergleich zu den vorigen Pikraten beweist, dass die Explosionsreaktionen, die durch den glühenden Draht hervorgerufen werden, viel heftiger als jene verlaufen. Die Maximaldrucke sind fast gleich und betragen ungefähr 700 kg/cm², die Verbrennungszeiten 0,0015—0,0022 Sek. und $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{max} = 8{,}5.10^5 \div$

9,5.10^5 kg/cm^2 sec. Nach den Explosionen der Pikrate der Alkalimetalle in der Bombe werden dieselben Produkte, wie sie bei den Explosionen des Natriumpikrats entstehen, nachgewiesen. Die bei Kaliumpikrat ausgeführte Gasanalyse erweist die Anwesenheit von Kohlenoxyd zu Stickstoff im Verhältnis 2,5 : 1.

Kupferpikrat. Die charakteristischen Drucklinien des Kupferpikrats unterscheiden sich nicht von denen der Alkalimetallpikrate. Der Maximaldruck betrug 789 kg/cm^2, die Verbrennungszeit 0,00150 Sek. und $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{max}$ = 8,95.10^5 kg/cm^2 sec. Nach dem Öffnen der Bombe wurde ein

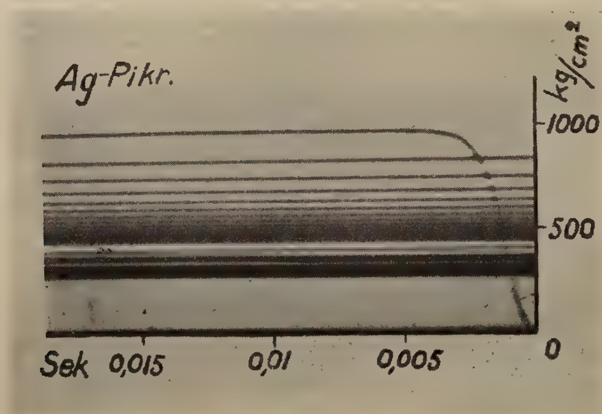


Fig. 5.

Niederschlag von Kupferoxyd *(CuO)* gefunden, während die gesammelten Gase die Anwesenheit von Kohlenoxyd und Stickstoff im Verhältnis 3 : 1, bei Abwesenheit von Kohlendioxyd, zeigten.

Silberpikrat. Die Druckkurve des Silberpikrats Fig. 5 stellt einen typischen Explosionsverlauf vor. Der Maximaldruck beträgt 980 kg/cm^2, die Verbrennungszeit 0,00426 Sek. und $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{max}$ = 6.72.10^5 kg/cm^2 sec. Nach Öffnen der Bombe wurde ein Niederschlag von metallischem und ganz fein verteiltem Silber festgestellt. Die Gasanalyse erweist die Anwesenheit von Kohlenoxyd und Stickstoff im Verhältnis 4 : 1.

Blei- und Thalliumpikrate. Die Anregung dieser Pikrate zur Explosion mit Hilfe des Glühdrahtes bewirkt einen derartig heftigen Zerfall, dass der durch ihn angeregte Indikator äusserst starke Eigenschwingungen ausführt, die nach Ablauf von etwa 0,00285 Sekunden verlöschen

(Fig. 7). Der Maximaldruck der Gase nach dem Vorgang beträgt ca. 900 kg/cm²; infolgedessen hat die Druckkurve einen Wellenverlauf, was man durch Entstehen einer Druckwelle erklären kann. Bei der Explosion der

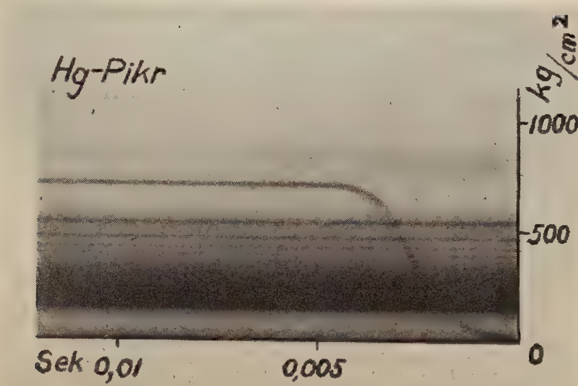


Fig. 6.

Blei- und Thalliumpikrate scheiden die Metalle in fein verteilter Form oder als Kügelchen aus. Durch Analyse der nach der Explosion des Blei-

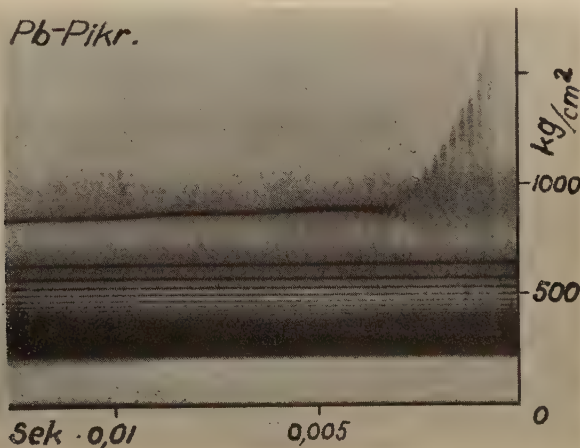


Fig. 7.

pikrats untersuchten Gase wurde die Anwesenheit von Kohlenoxyd und Stickstoff im Verhältnis 4 : 1 festgestellt.

Quecksilberpikrat. Ausser den beschriebenen Pikraten wurde auch

mit Quecksilberpikrat, aus dem eine kleinere Ladung hergestellt wurde. geschossen.

$G = 2{,}46$ gr $\Delta = 0{,}085$, $P_{max} = 710$ kg/cm², $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{max} = 3{,}24 \cdot 10^5$ kg/cm²sec

Die Druckkurve des *Hg*-Pikrats stellt Fig. 5 dar. Die Explosion dieses Pikrats gab metallisches Quecksilber, während die untersuchten Gase Kohlenoxyd und Stickstoff in demselben Verhältniss wie die Silber- und Bleipikrate, d. h. 4 : 1 enthalten.

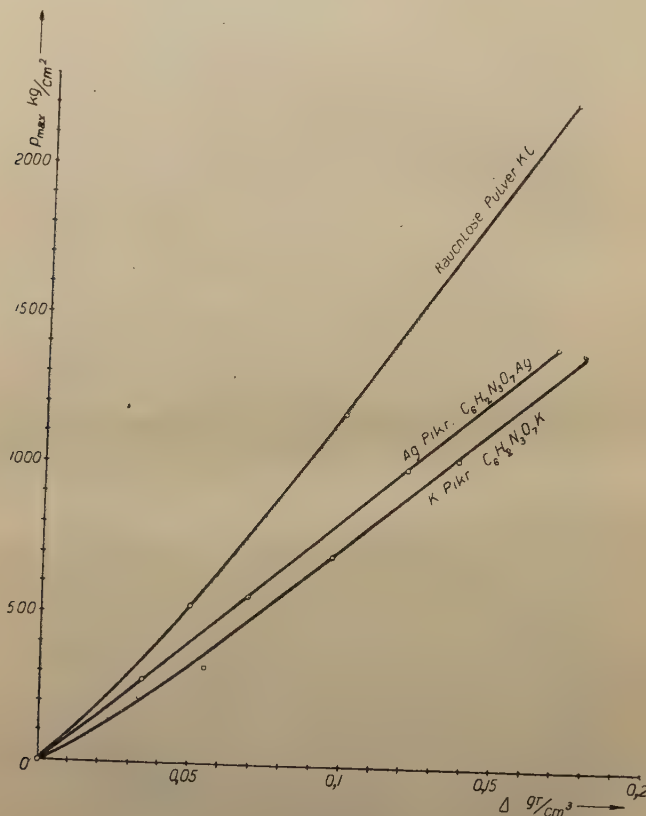


Fig. 8.

6. *Diskussion der Ergebnisse.* Das Verhalten der durch einen Glühdraht in der Manometerbombe hervorgerufenen Explosionen der Pikrate ist nicht gleich. Unter Berücksichtigung des Maximaldruckes überzeugen wir uns, dass sich die untersuchten Pikrate grundsätzlich in zwei Gruppen einteilen lassen:

I. Hierher gehören die Pikrate, die kleinere Explosionsdrucke aufweisen; es sind dies die Pikrate des *Na, K, Rb* und *Cs*.

II. Zu dieser Gruppe zählen wir die Pikrate, die höhere Explosionsdrucke aufweisen, wie die des *Ag, Tl* und *Pb*.

In der ersten Gruppe beträgt der durchschnittliche Maximaldruck 700 kg/cm², während er in der zweiten Gruppe 900—1000 kg/cm² unter den angegebenen Versuchsbedingungen beträgt. Zwischen diesen beiden Gruppen befindet sich das Kupferpikrat mit einem Wert von 800 kg/cm².

Die Ursachen für das verschiedene Verhalten der Pikrate in der Manometerbombe kann man erklären, wenn man die allgemeinen Reaktionsschemata, nach denen der explosive Zerfall sich abspielen sollte, näher

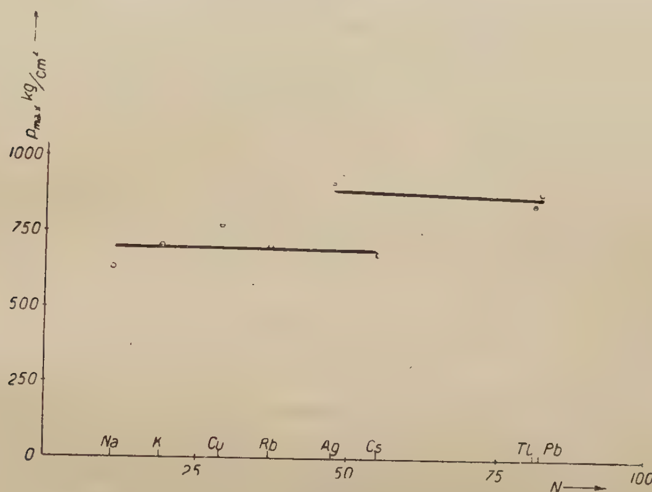
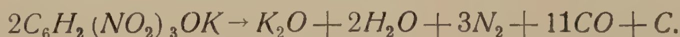


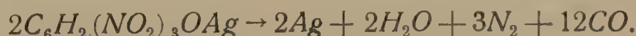
Fig. 9.

betrachtet, wobei es gleichgültig ist, was die Explosion anregt. Als Beispiel für die erste Gruppe kann der Zerfall des Kaliumpikrats dienen, der im allgemeinen folgendermassen verläuft:



$$2C_6H_2(NO_2)_3OK \rightarrow K_2O + 2H_2O + 3N_2 + 11CO + C.$$

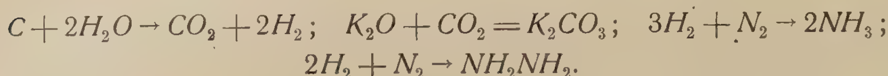
Als Beispiel für die zweite Gruppe dient die Umwandlung des Silberpikrats, die sich vollständig auf folgende Weise abspielt:



$$2C_6H_2(NO_2)_3OAg \rightarrow 2Ag + 2H_2O + 3N_2 + 12CO.$$

Wenn wir nun beide Gleichungen miteinander vergleichen, so stellen wir fest, dass das Silberpikrat 9.17% mehr Kohlenoxyd entwickelt, als das Kaliumpikrat. Ausserdem ist es nicht ausgeschlossen, dass das Kaliumoxyd katalytisch auf Wasserdampf und Stickstoff einwirkt und bei höherer

Temperatur und Druck das Bilden von Ammoniak oder Hydrazin nach folgenden Umsetzungen hervorrufen könnte:



$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2; \quad K_2O + CO_2 = K_2CO_3; \quad 3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3;$$
$$2H_2 + N_2 \rightarrow NH_2NH_2.$$

Die Anwesenheit von Ammoniak und Karbonaten nach der Explosion von Alkalipikraten wurde festgestellt, und wenn wir die Reaktion näher betrachten, so ist es verständlich. dass diese Produkte den Gesamtdruck der Gase vermindern. Der bei dem Kupferpikrat gemessene Druck ist etwas grösser als derjenige der Alkalipikrate: hier spielt gewiss das Fehlen von sekundären Reaktionen eine Rolle.

Wenn wir die Pikrate nach der Verbrennungsdauer qualifizieren, so lassen sie sich einteilen in:

1) das am langsamsten verbrennende Natriumpikrat mit einer Verbrennungsdauer von 0,0063 Sek.,

2) das schneller, mit einer Verbrennungsdauer von 0.00426 Sek. verbrennende Silberpikrat,

3) weiter die Kalium- Rubidium und Caesiumpikrate, die eine Verbrennungsdauer von 0,0015—0,0022 Sek. aufweisen und schliesslich,

4) die Thallium- und Bleipikrate. die so heftig explodieren, dass die Verbrennungsdauer mit unseren Mitteln nicht zu messen ist.

Von den ersten drei Gruppen von Pikraten kann man sagen, dass sie sich durch den Glühdraht entzünden, explodieren, während die beiden letzten Pikrate detonieren.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurde eine Manometerbombe mit einem Kolbenfeder-Indikator zwecks Untersuchung von Explosionsvorgängen konstruiert und der Explosionsverlauf der Pikrate *Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Tl, Pb, Hg,* untersucht.

1) Es wurde festgestellt. dass die maximalen Explosionsdrucke der Silber- und Kaliumpikrate proportional der Ladedichte Δ anwachsen. Diese Pikrate verhalten sich wie rauchloses Pulver (vergl. Tab. I und Fig. 5).

2) Es wurde gezeigt. dass diejenigen Pikrate die kleinsten Maximaldrucke aufweisen, deren Kationen nach der Explosion Oxyde bilden (Pikrate des *Na. K, Rb. Cs.* und *Cu).* Dagegen ergeben die *Ag-, Tl-* und

Pb-Pikrate, die nach dem explosiven Zerfall reines Metall bilden, höhere Drucke (vergl. Tab. II und Fig. 9).

3) Es wurde festgestellt, dass die in der Manometerbombe durch den Glühdraht hervorgerufene Explesionsdauer der Pikrate des *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*, *Cu* und *Ag* Werte von 0.0015 bis 0,0063 Sek. ergeben (Tab. II). Die *Tl*- und *Pb*-Pikrate zerfallen so heftig, dass sich unter den beschriebenen Versuchsbedingungen ihre Explosionsdauer nicht messen lässt. Der Zerfall der ersten Gruppe der Pikrate gehört zu dem Explosionstypus, während die zweite Gruppe Detonationen darstellt.

Zum Schluss sprechen wir Herrn Prof. S. Kalandyk für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Hinweise unseren Dank aus.

Universität, Poznań.

Eingegangen am 14. Juli 1934.

V. Njegovan.

Über innere Thermodynamik[1]).

(Zweite Mitteilung)

Aus der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung für die Sublimation folgt für $T = 1^0$:

$$\mathfrak{L}_0 = L_0 + C_p{}^0.$$

L_0 bedeutet hier die bei $T = 1^0$ von aussen zugeführte Sublimationswärme, C_p^0 ist die gleichzeitige Zunahme der spezifischen Wärme von 0 bis C_p^0; C_p^0 ist somit der Teil der latenten Wärme, welcher nicht von aussen zugeführt wurde, sondern aus den Reserven der inaktiven inneren Energie entstanden ist. Das Entstehen von C_p^0 ist somit auch als innerer Effekt zu betrachten.

Der ganze Ausdruck für $\mathfrak{L}_0$ hat definitionsgemäss den Charakter der Wärmetönung und ist nach Gl (32) zahlenmässig gleich $\mathfrak{S}_0$[2])

Aus der Gl. (35) folgt wieder, dass der Ausdruck:

$$f'_0 - f_0 = F_0$$

den Charakter der freien Energie hat. Offenbar muss auch der ganze Ausdruck:

$$\mathfrak{S}_0 = f'_0 - f_0 + C_p{}^0 = F_0 + C_p{}^0 = \mathfrak{F}_0,$$

somit C_p^0 allein, auch dieselbe Dimension haben.

---

1) Vgl. diese Zeitschr. *2*, 425, 1934.

2) Aus praktischen Gründen ändern wir hier etwas einige von uns vorge schlagene Bezeichnungen. Für S^0p ($\mathfrak{S}^0p$), F_0, F_0' und $\mathfrak{F}$ schreiben wir $\mathfrak{S}_0$, f_0, f_0' und F_0. Allen diesen Symbolen wäre noch der Index p zuzusetzen, was einfachheitshalber hier doch nicht geschieht.

Die beiden Ausdrücke $\mathfrak{L}_0$ und $\mathfrak{F}_0$ haben also gleichen Wert

$$\mathfrak{L}_0 = \mathfrak{F}_0,$$

aber verschiedene Dimensionen, wie das auch dem Nernstschen Theorem entspricht. Die ganze Wärmetönung $\mathfrak{L}_0$ erscheint bei $T = 1^0$ als freie Energie $\mathfrak{F}_0$, welche somit nicht als Bestandteil der Entropie des Gases auf treten kann, ganz analog wie das auch bei den festen Stoffen der Fall ist[1]).

Die Lehre vom inneren Effekt gestattet somit eine vollständige Gültigkeit des Nernstschen Theorems auch für Gase ohne irgendwelche Annahme ihrer Entartung. Ganz analoge Überlegungen gelten auch für Flüssigkeiten, bezw. für die Verdampfung, wobei ganz irrelevant ist, ob die spez. Wärmen der Flüssigkeiten beim abs. Nullpunkt verschwinden oder nicht. Das Nernstsche Theorem, in seiner ursprünglichen Fassung erscheint uns demnach nur als eine unvollständige Berücksichtigung der inneren Thermodynamik.

Zum Schluss sei bemerkt, dass nach allem die Gl.

$$L_0 = 2{,}3\ Ri$$

für 1 atm. und entsprechende Temperatur doch gelten muss[2]).

Technische Fakultät in Zagreb (Jugoslavien).

Eingegangen am 30 Juli 1934.

---

[1]) l. c. S. 429.

[2]) l. c. S. 435. Im Zusammenhang damit ist auf S. 433, 9. Zeile von unten, der Text in den Klammern zu streichen, ebenso entfällt auf S. 437 der Absatz beginnend mit: „Die Ausdrücke F_0 und F_0'...".

S. Mrozowski.

Absorptionsmessungen im Bandenspektrum des Quecksilberdampfes.

O pomiarach absorpcji pasmowej w parze rtęci.

Streszczenie.

Zbadano wpływ temperatury i ciśnienia na wartości spółczynników absorpcji pasmowej pary rtęci w różnych obszarach widmowych. Schemat zastosowanej aparatury przedstawiony jest na fig. 2. Światło iskry *F* po przejściu przez umieszczone wewnątrz pieca elektrycznego naczyńko absorpcyjne *A*, pada na szczelinę monochromatora *M*, zapomocą którego z widma iskry zostaje wydzielone światło jednego z prążków, leżących w jednym z obszarów absorpcyjnych pary rtęci. Natężenie tego światła wyznaczano zapomocą fotokomórki kadmowej *P;* prądy wywołane w fotokomórce mierzone były zapomocą elektrometru kwadrantowego *E*, którego schemat połączeń elektrycznych przedstawiony jest również na fig. 2.

Spółczynnik absorpcji α dla danej długości fali świetlnej obliczano ze wzoru (4) tekstu, gdzie l oznacza długość naczynia absorpcyjnego, i/i_0 oznacza zaś stosunek natężenia prądu płynącego w fotokomórce w warunkach badanych do prądu płynącego w przypadku nieobecności absorpcji, t. j. znikomo małego ciśnienia pary rtęci w naczyniu absorpcyjnem. Na fig. 3 w charakterze przykładu podano szereg krzywych, wyrażających wyniki jednej serji pomiarów w przypadku absorpcji pary rtęci przegrzanej o stałej temperaturze (około 580° *C)* przy zmiennem ciśnieniu pary (wartości temperatury podane na osi odciętych odnoszą się do określającej ciśnienie temperatury odnogi bocznej naczynia absorpcyjnego).

Na fig. 4 przedstawione są krzywe będące wynikiem większej liczby pomiarów (t. j. kilku seryj), przedstawiające zaś zależność $lg\ \alpha$ od logarytmu ciśnienia p przy stałej temperaturze pary absorbującej (ok. 580° *C).*

Zależność ta, jak widać z fig. 4, okazała się linjowa, wynika więc, że $\alpha = c.p^{\gamma}$, gdzie spółczynnik γ otrzymuje się z nachylenia odpowiedniej prostej na fig. 4. Na fig. 5 przedstawione są wyniki badań przeprowadzonych w przypadku absorpcji pary nasyconej rtęci, przyczem okazało się, że spółczynniki α dobrze spełniają zależność (1), podaną w tekście. Obliczone z nachylenia tych prostych wielkości λ wraz z znalezionemi powyżej wartościami spółczynników γ, zestawione są w tablicy podanej w tekście, gdzie numeracja prążków widmowych, zbadanych odnosi się do wszystkich krzywych fig. 3—5.

Przez ekstrapolację prostych fig. 4 i 5 wyznaczono obie krzywe wykreślone w górnej części fig. 6, a przedstawiające przebieg logarytmu spółczynnika absorpcji (w cm^{-1}) w zależności od częstości fali świetlnej (wyrażonej także w cm^{-1}), dla pary nasyconej w 300° C (górna krzywa) oraz dla pary przegrzanej w 580° C o tem samem ciśnieniu (dolna krzywa). Jak widać z fig. 6, przegrzanie pary o 280° C osłabia nieco absorpcję pasmową pary rtęci we wszystkich zbadanych przez autora dziedzinach widmowych. Przebieg wielkości Q, charakteryzującej wpływ przegrzania i określonej przez wzór (2) tekstu, obliczony na podstawie danych z górnej części fig. 6, przedstawiony jest wraz z przebiegiem wielkości γ i λ w zależności od częstości fali w dolnej części fig. 6. W ten sposób na fig. 6 znajdują się zebrane wszystkie główne wyniki pracy niniejszej w postaci graficznej.

Dokładna dyskusja uzyskanych wyników wykazuje, że tak przebieg spółczynnika absorpcji w zależności od częstości fali, jak i wpływ przegrzania, dają się dokładnie przewidzieć na gruncie współczesnych poglądów na budowę widma pasmowego pary rtęci. Zmienność spółczynika γ jest zaś zjawiskiem nowem i niespodziewanem; znalezione wartości γ różnią się znacznie od wartości (2), której w przypadku absorpcji cząsteczek dwuatomowych spodziewać by się należało. Co do zmienności wielkości λ, to zauważyć należy, że ostatnia krzywa fig. 6, nie dodając właściwie do zagadnienia nic nowego, potwierdza rezultaty, dotyczące przebiegu spółczynnika γ, albowiem, jak łatwo się można przekonać, γ i λ muszą być do siebie w przybliżeniu proporcjonalne, jeśli tylko Q w stosunku do λ jest wielkością małą.

Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 2 sierpnia 1934 r.

Einleitung.

Es sind in den letzten Jahren sehr viele Arbeiten über das Bandenspektrum des Quecksilberdampfes publiziert worden, die aber sehr wenig quantitatives Material enthalten. Genau genommen sind nur in zwei Arbeiten Messungen angestellt worden [1]). Da jedoch eine feste Basis für jede Theorie nur genaue Messungen bilden können, so wurden vom Verfasser nach einem photoelektrischen Verfahren Untersuchungen der Bandenabsorption des Quecksilberdampfes und ihres Verhaltens bei Druck- und Temperaturvariation durchgeführt.

Die Absorptionsbanden des Quecksilberdampfes zerfallen in zwei Klassen, die Übergängen der Hg_2-Moleküle vom unteren, schwach gebundenen Normalzustand, zu 1° schwach gebundenen, oder 2° stark gebundenen angeregten Zuständen des Moleküls darstellen [2]). Die Übergänge des ersten Typus ergeben enggelegene Bandengruppen mit recht scharf ausgebildeten Kanten (Bandengruppen bei 2540 und 2345 Å); die Banden des zweiten Typus stellen ausgedehnte kontinuierliche Fluktuationsbandengebiete dar, die sich mit kontinuierlich abfallender Intensität den atomaren Absorptionslinien an der langwelliger Seite anschliessen. Die vorliegenden Untersuchungen wurden hauptsächlich in den zwei Absorptionsgebieten des zweiten Bandentypus durchgeführt — das eine reicht von der 2537 Å Linie bis ca. 3200 Å (bei sehr hohen Dampfdichten), das andere dehnt sich von der 1849 Å—Linie nach langen Wellenlängen aus, indem es bei hohen Dampfdichten über die Bandengruppe 2345 Å recht weit hinüberreicht. Die Potentialkurven der beiden Molekülzustände für einen Übergang des letzten Typus sind in der Fig. 1 dargestellt. Die Absorption erfolgt aus einem echten Molekülzustand von schwacher Bindung (der Teil der Kurve unterhalb der gestrichelten Linie), oder aus einem Stosszustand zweier Atome mit positiver kinetischer Energie (linker Teil der unteren Kurve, oberhalb der gestrichelter horizontalen Linie).

Kuhn und Freudenberg [3]) haben orientierende Versuche über das Verhalten der Absorption in der langwelligen Bande durchgeführt. Sie haben gezeigt, dass bei konstanter Temperatur die Absorption in der gan-

---

[1]) Dies sind die weiter unten besprochenen Arbeiten von Kuhn und Freudenberg und von Frank. Vor einigen Jahren hat auch der Verfasser einige Messungen ausgeführt, deren Resultate aber wahrscheinlich wegen eines Rechenfehlers entstellt sind (S. Anm. 1, S. 226).

[2]) Ein ausführlicher Bericht über den heutigen Stand der Theorie der Struktur des Bandenspektrums des Quecksilberdampfes befindet sich bei W. Finkelnburg, Phys. ZS. *34*, 529, 1933; er sei noch durch die Arbeit des Verfassers vervollständigt: S. Mrozowski, ZS. f. Phys., *87*, 340, 1934.

[3]) H. Kuhn und K. Freudenberg ZS. f. Phys., *76*, 38, 1932.

zen Bande proportional zum Quadrat des Dampfdruckes wächst, was mit der Annahme im Einklang steht, dass die Absorption durch die Anwesenheit der zweiatomigen Moleküle bedingt ist. Weiter haben sie festgestellt, dass die Überhitzung des Dampfes im kurzwelligen und mittleren Gebiet auf die Absorption keinen bemerkbaren Einfluss ausübt, im langwelligen dagegen die Absorption verstärkt. Diese Erscheinung wurde von ihnen auf Grund der Fig. 1 erklärt, indem darauf hingewiesen wurde, dass die Erhöhung der Temperatur eine Abnahme der Konzentration der echt gebundenen Moleküle dagegen eine Zunahme der Stosszustände von hoher kinetischer Energie bewirkt.

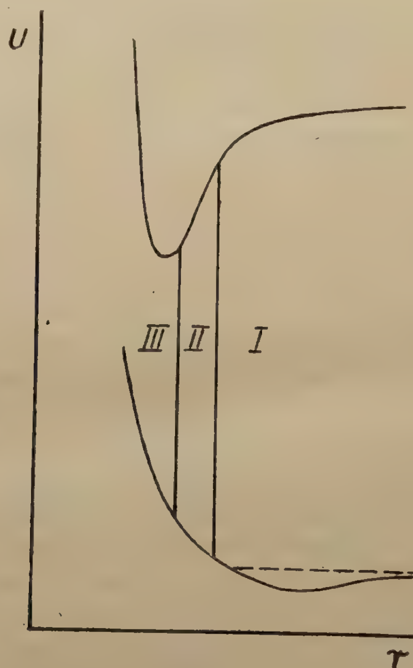


Fig. 1.

Die Ergebnisse ihrer Arbeit wurden nach einem Verfahren erhalten, dass keinen Anspruch auf hohe Genauigkeit haben kann, indem die Lage der recht scharfen kurzwelligen Grenze der durchgelassenen kontinuierlichen Strahlung einer Wasserstoffentladung als die Stelle von gewisser konstanter Absorption definiert und die Verschiebung dieser Grenze bei Variation der Versuchsbedingungen studiert wurde. Nach Berücksichtigung der gefundenen quadratischen Druckabhängigkeit konnte eine Kurve des relativen Absorptionskoeffizienten α in Abhängigkeit von der Wellenzahl konstruiert werden, die in logarithmischer Skala zuerst bei der Resonanz-

linie 2537 Å einen starken Abfall und dann bis zu den am weitesten nach langen Wellenlängen gelegenen Messpunkten einen linearen Verlauf (die Neigung der Geraden beträgt ca. $\frac{3,2}{10000}$) aufweist. Dieser Teil der Absorptionskurve entspricht dem in Fig. 1 mit II bezeichneten Gebiet, wo die beiden, d. h. die untere wie auch die obere, Potentialkurven annähernd durch Gerade approximiert werden können. Wie Kuhn und Freudenberg hingewiesen haben, ergibt sich die Linearität der $lg\,\alpha$ — Kurve als direkte Folge des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für die zusammenstossenden Atome.

Dass der von Kuhn und Freudenberg gefundenen quadratischen Druckabhängigkeit der Bandenabsorption im Quecksilberdampf keine allgemeine Gültigkeit entspricht, hat Frank[1]) gezeigt, der die Absorption der 1854 Å-Linie untersucht hat. Er hat gefunden, dass die Absorption sich dem Druck proportional verändert und dass der Einfluss der Überhitzung recht stark ist (d. h. dass die berechnete Wärmertönung Q ca. 8 Kcal/Mol beträgt). Die Druckproportionalität der Absorption könnte durch reine atomare Absorption bedingt sein, wenn der Absorptionskoeffizient für die 1849 Å-Resonanzlinie ca. 30-mal grösser als der aus den Dispersionsmessungen erhaltene wäre. Es scheint aber dem Verfasser, dass ein so grosser Fehler bei Dispersionsmessungen nicht begangen werden konnte; man hat hier mit einer neuen Erscheinung zu tun, deren Zusammenhang mit den gänzlich verschiedenen Verhältnissen in der langwelligen Bande näheren Untersuchung wert ist.

Um das Verhalten der Absorption für eine bestimmte Wellenlänge bei Variation des Druckes und der Temperatur zu charakterisieren, werden in der vorliegenden Arbeit folgende zwei Grössen benutzt, die den in der Thermodynamik eingeführten entsprechenden Grössen völlig analog sind. Dies sind die Verdampfungswärme λ und die Dissoziationswärme Q der Bandenträger für die gegebene Wellenlänge. Die Verdampfungswärme wird durch die thermodynamische Formel definiert:

$$\lg_{10}(\alpha . T) = -\frac{\lambda}{2,3\,RT} + \text{Const.} \qquad (1)$$

wo einige Zusatzglieder ihrer Kleinheit wegen vernachlässigt wurden. Diese Formel trifft im Fall des gesättigten Dampfes zu, indem α den zur Konzentration der Bandenträger der entsprechenden Art proportionalen Absorptionskoeffizient darstellt ($\alpha . T$ stellt den Partialdruck der Bandenträger

1) J. M. Frank, Phys. ZS. der Sowjetunion, *4*, 637, 1933.

dar [1]). Die Dissoziationswärme Q ergibt sich aus der Gleichung:

$$Q = -2{,}3\,RT^2 \cdot \frac{d\,(\lg \alpha \,.\, T^n)}{d\,T} \tag{2}$$

wo $n = 2$ nach einer angenäherten Formel von Carelli und Pringsheim [1]) oder $n = 3/2$ nach Koernicke [2]) ist. Diese Formel trifft im Fall des Dampfes von konstantem Druck zu.

Wenn man statt α in den beiden Formeln Integrale $\int \alpha_\lambda \, d\lambda$ über alle Absorptionsgebiete, die Übergängen von echt gebundenen Molekülzuständen darstellen, einführt, so bekommt man die wahren Verdampfungs- und Dissoziationswärmen der betrachteten Moleküle (λ_W und Q_W). Der in dieser Weise durch Untersuchungen der Absorption in der 2540 Å-Bandengruppe von Kuhn und Freudenberg (l. c.) bestimmte Q_W-Wert ergab sich zu 1,6 Kcal/Mol. Wenn die Absorption der dem Minimum der Potentialkurve des Normalzustandes entsprechenden Wellenlängen untersucht wird, so ist von vornherein zu erwarten, dass der Q-Wert etwas grösser als Q_W sich ergeben wird, es ist aber schwer, auf diese Weise den Frank'schen Befund (8 Kcal/Mol) zu erklären, weil die Abweichung zu gross erscheint.

Nach allem obengesagten ist zu erwarten, dass in einer Bande des betrachteten Typus die Messungen der Q-Werte von Q_{max} ($\geqq Q_W$) in der Nähe der Resonanzlinie an in der Richtung der grösseren Wellenlängen immer kleinere (und weiter auch negative) Zahlenwerte ergeben werden. Was die Verdampfungswärme betrifft, so gilt für die zweiatomigen Moleküle die Gleichung

$$\lambda_W = 2 \,.\, \lambda_1 - Q_W, \tag{3}$$

wo λ_1 die Verdampfungswärme der Atome darstellt [1]) Es soll also λ in der Bande von $2\,\lambda_1 - Q_{max}$ bei der Resonanzlinie bis über $2\,\lambda_1$ beim Fortschreiten nach grösseren Wellenlängen wachsen. Es ist aber zu bemerken, dass in der Formel (3) schon die Annahme der quadratischen Druckabhängigkeit enthalten ist; wenn diese nicht zutrifft, so muss man eine Modifikation einführen, die in § 4 besprochen wird.

§ 1. *Die Apparaturanordnung.*

Die allgemeine Apparaturanordnung ist in Fig. 2 dargestellt. F ist ein Funke, der von einem 6 KV (2 KW) Transformator gespeist wird und mit einer Kondensatorenbatterie parallel geschaltet ist. Das mittels einer

---

[1]) A. Carelli und P. Pringsheim, ZS. f. Phys., *44*, 643, 1927.

[2]) E. Koernicke, ZS. f. Phys., *33*, 219, 1925.

Linse in ein paralleles Bündel verwandelte Funkenlicht wird nach Passieren des den Quecksilberdampf enthaltenden Absorptionsfässes *A* mittels einer zweiten Linse auf dem Spalt eines H i l g e r schen Monochromators *M* gesammelt. Der Monochromator erlaubt, das Licht einer bestimmter Wellenlänge auszusondern und es mittels einer dritten Linse auf die empfindliche Schicht einer Photozelle *P* zu konzentrieren. Dank einer in der Fig. 2 nicht eingezeichneten Anordnung (Prismen und Linsen) konnte das spektral unzerlegte Licht des Funkens *F* direkt (d. h. ohne Absorption) auf die Photozelle gerichtet werden, was die Überwachung der Intensitätskonstanz des Funkens zum Zweck hatte. Eine geeignete Klappvorrichtung ermöglichte es, den durch das verschiedene Wege durchlaufende Licht hervorgerufenen Photoeffekt abwechselnd zu messen. Der Lichtweg von *M* bis *P* wurde mittels schwarzen Papier vor gestreutem Funkenlicht geschützt.

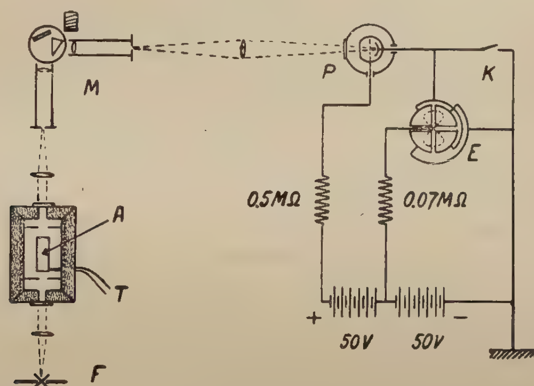


Fig. 2

Es wurden zwei verschiedene zylinderförmige Absorptionsgefässe mit planen Fenstern angewandt. Beide waren aus Quarz hergestellt, sorgfältig evakuiert und ausgeheizt, dann mit einigen Tropfen Quecksilbers versehen und zugeschmolzen. Eines von ihnen war 74 mm, das andere 114 mm lang; letzteres besass ein Ansatzröhrchen, das aus dem das Absorptionsgefäss umfassenden elektrischen Ofen hinausragte und von einem zweiten Ofen (Zusatzofen) umgeben war. Das erstere wurde bei Absorptionsmessungen des gesättigten Dampfes benutzt, wobei das Gefäss in ein genau passendes Messingrohr hineingeschoben und erst dann in dem Ofen eingerichtet wurde. Das Messingrohr sollte das Gefäss vor Temperaturinhomogenitäten schützen. Das *Ni Al - Ni Cr* Thermoelement *T* wurde zwischen dem Quarzgefäss und Messingrohr angebracht. Das zweite Gefäss wurde ohne umfassendes Messingrohr bei allen anderen Messungen benutzt; der Zu-

satzofen war auf einem Messingkasten aufgewickelt, in welchem zwei Löcher, eines für das Ansatzrohr, das andere zur Einführung eines zweiten Thermoelementes durchbort waren. Im Innern des Hauptofens waren Azbestblenden angebracht; die Ofenfenstern waren mit planen Quarzplatten verschlossen.

Die benutzte Photozelle war eine von Leiss bezogene edelgasgefüllte Cadmiumphotozelle, die in einem geerdeten Schutzkasten auf einem Block aus reinstem Paraffin eingerichtet wurde. Das Eintrittsfenster für das Funkenlicht war mit einer Quarzplatte verschlossen. Zwischen der Anode und Kathodezuleitung wurde auf der Photozelle ein geerdeter Schutzring aus Zinnfolie aufgeklebt. In dem Schutzkasten befand sich ein Gefäss, das mit Phosphorpentoxyd jeden Monat frisch gefüllt wurde. Das Elektrometer E war ein von dem Mechaniker C. Skłodowski konstruiertes Quadrantenelektrometer von mittelgrosser Empfindlichkeit. Die Elektrometerzuleitungen und der Ausschalter K (mit Platinkontakten) befanden sich auf Bernsteinisolatoren und waren elektrostatisch durch geerdete sie umgebende Metallröhren geschützt. Das Schaltschema ist aus der Fig. 2 ersichtlich, es ist nur zu bemerken, dass die Spannung an der Photozelle so weit unterhalb der Entladungsspannung gehalten wurde, dass die Proportionalität des Stromes und der Intensität des die Photozelle beleuchtenden Lichtes gesichert war.

§ 2. *Das Messverfahren.*

Die durchgelassene Lichtenergie I einer bestimmten Wellenlänge ist, wie bekannt, gleich $I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l}$, wo I_0 die beim kalten Ofen (es wurden Messungen für Wellenlängen durchgeführt, die relativ weit von den Resonazlinien des Quecksilberdampfes liegen) durchgelassene Lichtmenge, α den gesuchten Absorptionskoeffizient des Dampfes und l die Länge des Absorptionsgefässes bedeuten. Da die gemessenen Photoströme i den Lichtenergien proportional sind, so wird $i = i_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l}$, oder

$$\alpha = \frac{2,3}{l} \cdot \lg_{10}\left(\frac{i_0}{i}\right). \tag{4}$$

Wenn man in möglichst breiten Temperatur- und Druckgrenzen die Absorption untersuchen soll, so ist das Verfahren des Einschaltens verschiedener Kapazitäten in den Elektrometerkreis deswegen ungeeignet, weil dann in der Photozelle bei schwacher Absorption um mehrere Grössenordnungen stärkere Ströme als bei starker Absorption induziert werden, was mit einer Verfälschung der Messergebnisse durch Ermüdungserschei-

nungen in der Photozelle verbunden sein kann. Deshalb wurde ein Verfahren angewandt, bei dem der Photostrom nur in recht engen Grenzen variierte (1 : 20). Die Kapazität der elektrischen Messanordnung wurde konstant gehalten, der starke Abfall der Lichtintensität bei Absorptionssteigerung wurde durch entsprechende stufenweise Verbreiterung des Eintrittsspaltes des Monochromators teilweise kompensiert (der Austrittsspalt war recht breit geöffnet). Dies Verfahren hatte auch einen anderen Vorteil, nämlich den, dass man den Elektrometer nicht zu eichen brauchte.

Die Eichung des Monochromatorspaltes geschah auf verschiedene Weise. Zuerst wurde bei kaltem Ofen eine der Linsen entsprechend abgeblendet, und dann die Photoströme bei verschiedenen Spaltöffnungen verglichen; ein zweites Mal wurde dieselbe Eichung durchgeführt während einer Messserie. bei einer entsprechend starken Absorption. Diese zweite Eichnung wäre der ersten vorzuziehen, weil während der Arbeit bemerkt wurde, dass das Stromverhältnis von der Blendenform ein wenig abhängt; da aber wegen der unvermeidlichen Schwankungen der städtischen Netzspannung eine sehr genaue Temperaturkonstanz während einer länger dauernder Eichung nicht erreicht werden konnte ($\Delta T \leqslant 3^0 C$), so war die zweite Eichung mit einen Fehler von derselben Grössenordnung behaftet (ca. 4%).

Die Spaltbreite konnte in recht weiten Grenzen variiert werden (1 : 100), so dass mit der beschriebenen Anordnung Lichtenergien im Bereich von 1 bis 2000 gemessen werden konnten. Die Genauigkeit der Messergebnisse ist wesentlich durch die spontanen und kontinuierlichen Intensitätsschwankungen des Funkenlichtes, und durch die Temperaturschwankungen des Absorptionsgefässes, beschränkt. Die Eichungsfehler des Monochromatorspaltes wurden durch vielfache Wiederholung der Eichung sehr klein gemacht; die Genauigkeit der elektrischen Messanordnung ist so gross, dass sie nicht berücksichtigt werden muss. Was die Intensitätsschwankungen des Funkens betrifft, stammten sie von den Schwankungen in der städtischen Netzspannung. Es hat sich ergeben, dass es kurzdauernde (5—10 Min.) regellose Spannungsschwankungen gibt, die bei grösserer Häufung der Messpunkte in verschiedenen Tagen unschädlich gemacht werden können, und konstante, kontinuierlich verlaufende Spannungszu- oder -abnahmen, die in gewissen Tagesstunden hervortreten und wahrscheinlich mit dem Stromverbrauch in der ganzen Stadt zusammenhängen. Der letzten Fehlerquelle wurde anfänglich nur derweise entgangen, dass an verschiedenen Tagen die Messerien in verschiedenen Richtungen zu derselben Zeit durchgeführt wurden. Später aber wurde in gewissen Tagesstunden (z. B. während der Abenddämmerung) überhaupt nicht gearbeitet.

Ausser diesen Spannungsschwankungen sind noch die Intensitätsschwankungen zu berücksichtigen, die mit der Variation der Funkenlänge direkt verbunden sind. Da beim Einschalten des Funkens die Funkenlänge sich anfänglich wegen der Erwärmung der Zuführungsdrähte und der Elektroden verkürzt, wurde vor jeder Messung der Funke ca. 5 Minuten eingeschaltet und das Eintreten des Gleichgewichtzustandes abgewartet. Während einer Messserie vergrössert sich die Funkenlänge infolge der Zerstäubung — dies wurde berücksichtigt, indem nach Beendigung jeder Messserie nocheinmal der Photostrom beim kalten Ofen bestimmt wurde. Es ist zu bemerken, dass die am Anfang von § 1 beschriebene Vorrichtung nur die Überwachung der Intensitätskonstanz des Funkens ermöglichte, nicht aber den Richtungssinn der Intensitätsschwankung des den Monochromator verlassenden Lichtes aufklären konnte. Dies stammt, wie der Verfasser sich überzeugt hat, davon, dass auf den Monochromatorspalt der zentrale Teil des Funkens abgebildet wurde, die totale Intensität des Funkens und die Intensität des zentralen Teiles (von konstanten Abmessungen) weisen aber verschiedene Abhängigkeit von den Spannungsbedingungen und der Funkenlänge auf.

Die Messungen wurden nur dann durchgeführt, wenn das Thermoelement eine Zeitlang vor der Messung genügende Konstanz der Temperatur aufwies; auch wurden nur diejenigen Messungen berücksichtigt, während deren Durchführung die Temperatur um weniger als 1° *C* schwankte. Bei der Temperaturablesung wurde immer eine Korrektur angebracht, die auf der Berücksichtigung der jeweiligen Zimmertemperatur beruhte, was deshalb unbedingt nötig war, weil die zweiten Lötstellen der Termoelementen sich nicht in einem konstanten Temperaturbad, sondern frei in der Zimmerluft befanden und die Schwankungen der Zimmertemperatur durch Veränderungen des Nullpunktes des Millivoltmeters nicht kompensiert wurden.

§ 3. *Die Messergebnisse.*

Die Messungen wurden für eine Reihe von Spektrallinien der *Cd*-, *Zn*- und *Al*-Funken durchgeführt: 1) 2749Å-*Cd*, 2) 2573Å-*Cd*, 3) 2557Å-*Zn* 4) 2313 Å-*Cd*, 5) 2195 Å-*Cd*, 6) 2144Å-*Cd*, 7) 2100Å-*Zn*, 8) 2062Å-*Zn*, 9) 2026Å-*Zn*, und 10) 1990Å-*Al*. Da der Cadmiumfunke sehr ruhig brennt, der *Zn*-Funke ein wenig und der *Al*-Funke sehr stark flackert (indem der Funke nicht gleichmässig auf der ganzen Oberfläche, sondern an verschiedenen Stellen der Elektroden überspringt), sind die Ergebnisse im Fall der Cadmiumlinien etwas sicherer, als im Fall der Zinklinien. Was die einzige Aluminiumline betrifft, so sind die Messungen auch aus einem anderen Grunde wenig genau, weil nämlich die Aussonderung einer so weit im

Ultraviolett liegenden Spektrallinie schwierig und die Intensität dieser Linie nach der Aussonderung relativ klein ist.

Eine typische Schar von Kurven, die den Verlauf des Absorptionskoeffizienten des Quecksilberdampfes zeigen, ist in Fig. 3 wiedergegeben. Sie stellt die Abhängigkeit einer zum Absorptionskoeffizienten des überhitzten Dampfes bei ca. 580° C [1]) proportionalen Grösse von der Temperatur des Zusatzofens dar. Die Beobachtungswerte sind mit schwarzen Punkten bezeichnet. Als die genauesten müssen die mittleren Teile der Kurven angesehen werden, weil die Intensitätsschwankungen des Funkenlichtes den grössten Einfluss auf die anfänglichen Teile (kleine Dichten) der Kurven

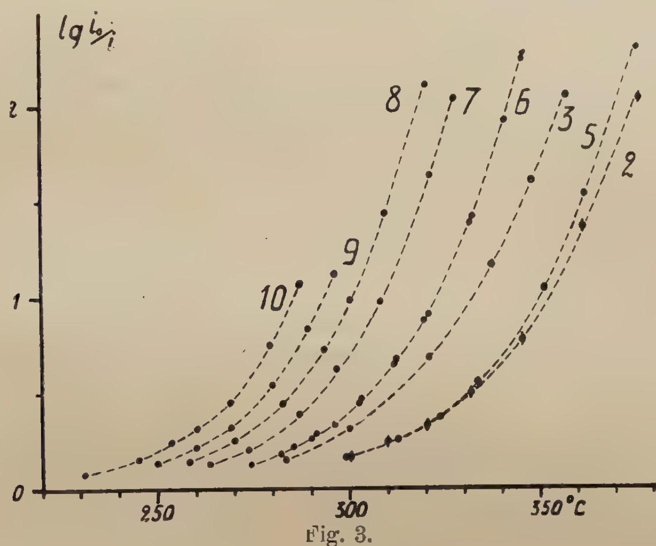


Fig. 3.

haben, bei sehr starker Absorption kann dagegen die Unreinheit der Aussonderung (es wurde kein Doppelmonochromator benutzt) durch die Anwesenheit eines Hintergrundes von Strahlungen verschiedener Wellenlängen die Messungen stören.

Die erhaltenen Messergebnisse wurden weiter folgenderweise ausgewertet: durch die Bobachtungspunkte wurden möglichst glatte Kurven eingezeichnet und die Ordinaten dieser Kurven (also die in dieser Weise gemittelten $lg\, i_0/i$-Werte) für sich um 10 Grad unterscheidende Temperaturen Abgelesen. Daraus wurden die entsprechenden Absorptionskoeffizienten α nach Formel (4) berechnet und in Fig. 4 die Werte von $lg\ \alpha$ in Abhän-

[1]) Die Temperatur schwankte von 570° bis 590° C, da aber die Einwirkung der Überhitzung schwach ist, kann daraus kein grösserer Fehler stammen.

gigkeit von $lg\ p$, wo p den der Zusatzofentemperatur entsprechenden Druck des gesättigten Dampfes bezeichnet, eingetragen. Die Absorptionskoeffizienten α sind hier, so wie auch weiterhin in der ganzen vorliegenden Arbeit, in cm^{-1} angegeben. Aus dem geradlinigen Verlauf dieser Kurven ist zu schliessen, dass im Bereich der den Beobachtungen unterzogenen Drucke

$$\alpha = C.p^{\gamma}, \tag{5}$$

wo C und γ für jede Kurve verschiedene Konstanten bedeuten. Entgegen der Erwartung sind die Exponenten γ von 2 verschieden; die aus der Neigung der Geraden gefundene Zahlenwerte sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Analoge Messungen wurden im Fall des gesättigten Dampfes durchgeführt und ganz ähnlich ausgewertet, d. h. die Absorptionskoeffizienten wurden den ausgeglätteten Kurven entnommen, daraus die Grössen $lg(\alpha\,T)$ berechnet und in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ in einem Diagramm dargestellt. Wie aus der entsprechenden Fig. 5 ersichtlich ist, erhält man Gerade, die durch die Formel (1) dargestellt werden können und aus deren Neigung man die Verdampfungswärmen λ berechnen kann. Die gefundenen Zahlenwerte sind in der Tabelle angegeben (in Kcal/Mol) [1].

Tabelle.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Wellenlänge	2749	2573	2557	2313	2195	2144	2100	2062	2026	1990 Å
γ	1,98	1,81	1,72	2,00	1,90	1,95	1,97	1,93	1,90	1,87
λ	28,5	26,2	24,4	29,4	26,5	26,3	—	27,1	—	24,2

[1]) Der Verfasser hat vor einigen Jahren die Verdampfungswärmen λ auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt und ca. zweimal kleinere als die in der Tabelle angegebene Zahlenwerte gefunden (Fluoreszenzbeobachtungen: ZS. f. Phys. *55*, 338, 1929, und Absorptionsbeobachtungen: Phys. Rev., *36*, 1168, 1930, oder Wszechświat 101, 1930). Da es mir nicht möglich war, die früher erhaltenen Aufnahmen erneut zu photometrieren, habe ich Versuche nach dem zweiten Verfahren angestellt, die mit der Tabelle annähernd übereinstimmende Resultate ergaben. Dies zeigt, dass das früher von mir angewandte Verfahren, obwohl sehr wenig genau, jedoch korrekt ist, und deshalb scheint mir, dass die Diskrepanz der Ergebnisse wahrscheinlich nur von einem bei der Auswertung aller früherer Messergebnisse wiederkehrenden Rechenfehler stammen könnte.

In der Fig. 6 sind in graphischer Form alle Resultate der vorliegenden Arbeit dargestellt. Zuerst ist der Verlauf des $lg\alpha$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl eingetragen. Die obere Kurve entspricht der Absorption

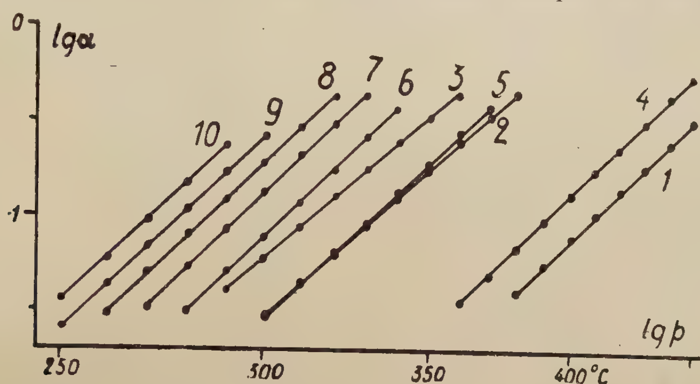


Fig. 4

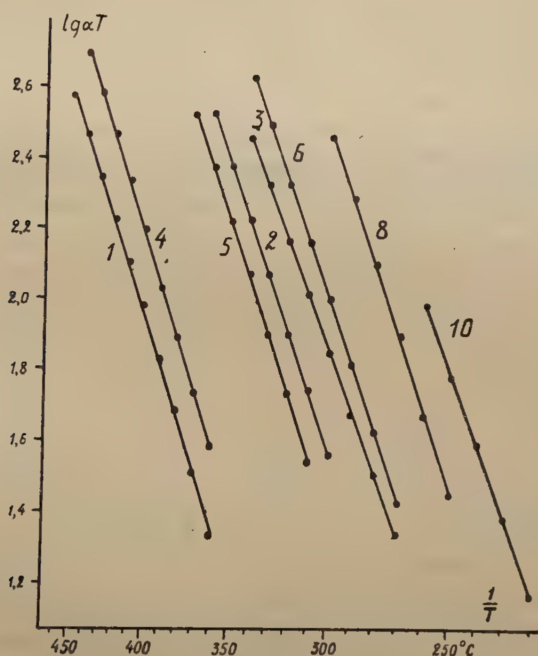


Fig. 5.

des gesättigten Dampfes bei 300° C (die Zahlenwerte wurden durch Extrapolation der Geraden in Fig. 5 erhalten), die untere — der Absorption des zu ca. 580° C überhitzten Dampfes von gleichem Druck (die Geraden in

Fig 4 wurden bis zur Temperatur 300° C des Zusatzofens extrapoliert). Um den Leser die Zuordnung der Beobachtungspunkte den verschiedenen Absorptionsgebieten des Quecksilberdampfes zu erleichtern, wurden da-

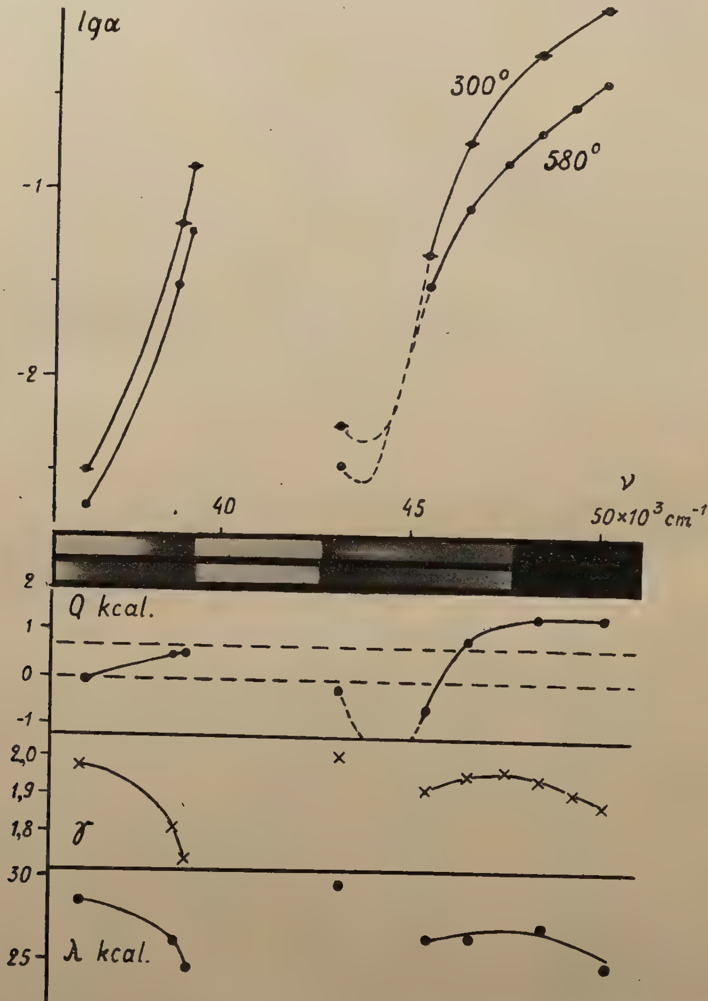


Fig. 6.

runter Aufnahmen des Absorptionsspektrums bei zwei verschiedenen Dampfdrucken hinzugefügt. Es ist zu bemerken, dass die Wellenlängenskala dieser Spektren der Ungleichmässigkeit der Dispersion des Quarzes wegen nur in einer sehr groben Übereinstimmung mit den oben angedeuteten Wellenzahlen bleibt.

Die drei unteren Zeichnungen stellen den Verlauf der Dissoziationswärme Q, des Exponenten γ und der Verdampfungswärme λ für verschiedene Absorptionsgebiete dar. Die γ und λ-Werte sind der Tabelle entnommen, die Q-Werte wurden aus den oben in Fig. 6 angegebenen Kurven berechnet. Die letzteren ergeben direkt die durch die Überhitzung des Dampfes von 300° bis 580° C hervorgerufene Abnahme des Absorptionskoeffizienten und daraus kann nach einer von den zwei in der Einleitung angegebenen Formeln (2) die Dissoziationswärme berechnet werden. Die nach den beiden Formeln errechneten Q-Werte weisen eine konstante Differenz auf, so dass sie in einer Zeichnung dargestellt werden können, indem nur das Nullniveau verschoben erscheint (die untere gestrichelte Nullinie entspricht der Formel von Koernicke, die obere—der Carelli-Pringsheim'schen Formel). Der allgemeine Verlauf der Q-Werte wurde in der vorliegenden Arbeit auch unmittelbar geprüft, indem die Temperatur des Zusatzofens konstant und die Temperatur des Hauptofens variiert wurde. Die Beobachtungen ergaben recht stark gestreute Q-Werte, was wahrscheinlich durch die Kleinheit des Effektes hervorgerufen ist, doch ist der Verlauf der Mittelwerte dem in der Fig. 6 eingetragenen Werten annähernd gleich.

Die Angaben der Fig. 6 besitzen eine Unsicherheit, die auf den recht weitgehenden Extrapolationen bei der Konstruktion der $lg\alpha$-Kurven beruht. Die Kurven in Fig. 4 und 5 können ausserhalb der untersuchten Druckgebieten einen vom geradlinigen abweichenden Verlauf besitzen; gleichzeitig werden die γ und λ-Werte der Tabelle (und in Fig. 6) aus denselben Grunde unvollständig, weil die Angaben für verschiedene Wellenlängen einer bestimmter Temperatur und einem bestimmten Dampfdruck nicht entsprechen.

§ 4. *Diskussion der Messergebnisse.*

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Kuhn und Freudenberg und von Frank erlauben, die Fig. 6 zu vervollständigen. Wenn man den Kuhn-Freudenberg'schen relativen Absorptionskoeffizient für die Wellenlänge 2749 Å dem vom Verfasser gefundenen Wert gleichsetzt, so wird die Verlängerung der Fig. 6 nach langen Wellen erhalten. Nach kurzen Wellenlängen steigt dann die Kuhn-Freudenberg'sche Kurve beträchtlich steiler an als die in Fig. 6 angegebene, doch ist zu berücksichtigen, dass die Extrapolation von Kuhn und Freudenberg in diesem Gebiet zu falschen Werten führen musste, weil sie sich auf quadratischer Druckabhängigkeit der Absorption gründete, die ge-

rade in der Nähe der Resonanzlinie nicht erfüllt ist [1]). Nach langen Wellen schmiegt sich die Kurve der meinigen sehr gut an: es fällt der Logarithmus des Absorptionskoeffizienten mit der Wellenzahl linear ab und in diesem Gebiet sind die Ergebnisse von Kuhn und Freudenberg wahrscheinlich annähernd korrekt, weil der Koeffizient γ einen von 2 wenig abweichenden Wert zu haben scheint. Was den Einfluss der Überhitzung betrifft, so ist die Bemerkung von Kuhn und Freudenberg, dass in der Umgebung von 2749 Å die Überhitzung keinen merkbaren Einfluss auf die Absorption zu haben scheint, mit der Fig. 6 in Übereinstimmung. Weiter nach langen Wellenlängen hin werden nach Kuhn und Freudenberg negative Werte von Q beobachtet.

Das zweite zum langwelligen analoge Absorptionsgebiet erstreckt sich von 2250 Å nach kurzen Wellenlängen hin. Wenn man die Fig. 6 durch den von Frank gefundenen Wert des Absorptionskoeffizienten für die 1854 Å-Linie vervollständigt, so ergibt sich ein ähnlicher Verlauf der $lg\alpha$-Kurve: ein schroffer Abfall in der Nähe der Resonanzlinie 1849 Å (Absorptionsgebiet I), dann tritt ein linearer Abfall nach langen Wellenlängen hervor, die Neigung dieser Geraden ist aber wesentlich geringer, ca. $\frac{1,65}{10000}$ (Gebiet II). Endlich tritt ein starker Abfall hervor, der als Übergang zum Absorptionsgebiet III gedeutet werden muss; mit dieser Deutung ist die Erscheinung in Übereinstimmung, dass dieser Abfall an der Stelle der langwelligsten Steubing'schen Fluoreszenzbanden erfolgt. Es ist leicht zu sehen, dass in dem betrachteten Fall der mit der 1849 Å-Resonanzlinie zusammenhängenden Bande das Minimum der oberen Potentialkurve (Fig. 1) relativ zum Minimum der oberen Potentialkurve der langwelligen Bande nach grösseren Kernabständen r verschoben ist. Dies wird erstens durch die kleinere Neigung der Geraden $\lg \alpha$ im Gebiet II und zweitens durch den Einfluss der Überhitzung bewiesen [2]). Negative Dissoziationswärmewerte werden in der betrachteten Bande nur im Gebiet III beobachtet, im Vergleich mit der langwelligen Bande, wo sie schon im Gebiet II hervortreten.

Frank hat in der Absorption der 1854 Å-Linie für Q ca. 8 Kcal/Mol gefunden, was mit den Ergebnissen der Beobachtungen von Eliaschevitsch

[1]) Man könnte die Kuhn-Freudenbergsche Kurve als Absorptionskurve bei sehr kleinen Dampfdichten auffassen, dann wäre aber der Verlauf im langwelligen Teil wegen weitgehender Extrapolation unsicher.

[2]) Dass bei wachsender Überhitzung die Absorption im Gebiet 2100—2026 Å geschwächt wird, hat vor mehreren Jahren der Verfasser beobachtet (ZS. f. Phys., *50*, 657, 1928).

über den Einfluss der Überhitzung auf die Reemission der Linien 1854, 1862, 1935 und 1990 Å in Übereinstimmung ist[1]) Wie vom Verfasser mehrmals betont wurde, stellt die Reemission wahrscheinlich eine Erscheinung molekularen Ursprungs dar[2]). Deshalb wäre zu erwarten, dass die Wärmetönung ca. 2 Kcal/Mol nicht übersteigen sollte; wenn die Erscheinung atomaren Ursprung hätte, so wäre der Q-Wert geringer. Jedenfalls sind so hohe Q-Werte unerwartet, und es wäre sehr erwünscht diese Unstimmigkeit durch genauere Messungen zu klären, weil die Angaben von Eliaschevitsch nur angenäherte Schätzungen darstellen und die letzteren von dem für die Linie 1990 Å vom Verfasser in Absorption gefundenen Q-Wert abweichen. Obwohl die Verschiedenheit der Resultate nicht als eine Diskrepanz bezeichnet werden muss, da die totale Absorption durch Überlagerung mehrerer Prozesse zustande kommen kann, scheint eine so weitgehende Verschiedenheit der Ergebnisse wenig wahrscheinlich zu sein. Die maximale vom Verfasser gefundene Dissoziationswärme von 1,3 Kcal/Mol übersteigt die Dissoziationswärme des unangeregten Hg_2-Moleküls nicht, was mit den Erwartungen in völliger Übereinstimmung ist.

Wenn wir jetzt zur Betrachtung der beiden unteren Zeichnungen der Fig. 6 übergehen, so muss ausdrücklich betont werden, dass hier stark von der Theorie abweichende Werte für die Exponenten γ gefunden wurden. Was die Unterschreitungen der Verdampfungswärmen λ unter die theoretische Grenze von $2\,\lambda_1 - Q_{max}$ (ca. 28,5 Kcal/Mol) betrifft, so ist darin keine neue Ercheinung zu erblicken, weil $\lambda = \gamma . \lambda_1$ sein muss, wenn der Einfluss der Überhitzung verhältnismässig $(Q \ll \lambda)$ klein ist. Deshalb muss auch der Verlauf der λ-Werte dem der γ-Werte ganz ähnlich sein, was durch die Messungen vollständig bestätigt wird.

Alle molekularen und quasimolekularen (wie z. B. die Stossdämpfungsverbreiterung am Rande der Linien) Prozesse, in denen zwei Atome gleichzeitig eine Rolle spielen, sind nur mit $\gamma = 2$ verträglich. Da die Abweichungen von der Beziehung $\gamma = 2$ in der Nähe der Resonanzlinie stark wachsen (es sei auch die Angabe Franks berücksichtigt, dass $\gamma = 1$ für 1854 Å), so ist vielleicht mit der Überlagerung eines reinen Atomprozesses ($\gamma = 1$) und der molekularen Absorption ($\gamma = 2$) zu rechnen. Der Absorptionskoeffizient des Atomprozesses müsste dann von den Resonanzlinien an einen stetigen Abfall aufweisen, dagegen wäre der Abfall

---

[1]) Die Originalarbeit von Eliaschevitsch war mir unzugänglich; die obigen Angaben wurden der Arbeit von Frank (l. c.) entnommen.

[2]) Vgl. S. Mrozowski, ZS. f. Phys., 87, 340, 1934.

des Molekülprozesses (im Gebiet I und II) lagsamer, und damit wäre das Anwachsen von γ verbunden. Es wäre dann leicht die Erscheinung zu erklären, dass im Gebiet III der kurzwelligen Bande (2144 und 2195 Å) der Exponent γ wieder kleiner wird. Obwohl der Verfasser keineswegs hohe Genauigkeit den Ergebnissen seiner Messungen zuschreibt, scheint die Realität dieser Tatsache besonders aus dem Umstand hervorzugehen. dass dieselbe Abweichung in dem Verhalten von λ auch gefunden wurde. Wenn im Gebiet III der Absorptionskoeffizient des Molekülprozesses stärker, als der atomare, abfällt, so wäre eine entsprechende Verkleinerung von γ zu erwarten.

Im Zusammenhang mit dieser Frage sei auf eine interessante Folgerung, die der Fig. 4 entnommen werden kann, hingewiesen. Wenn man den Verlauf der $lg\alpha$ -Kurve in Fig. 6 für die kurzwellige Bande bei verschiedenen Drucken und konstanter Temperatur aufzeichnet, so sieht man, dass bei kleinen Drucken der Abfall gleichmässig verläuft (ein rein atomare Effekt?). Bei Steigerung des Dampfdruckes tritt die den Übergang vom Gebiet II ins Gebiet III bestimmende Krümmung immer stärker hervor (Vorherrschen des Moleküleffektes?), gleichzeitig verkleinert sich die Neigung der Geraden im Gebiet II. Aus diesem Grunde ist dem oben angegebenen Neigungswert der Geraden eine nur angenäherte Gültigkeit beizumessen.

Die Annahme der Existenz einer atomaren Absorption in so weit von den Absorptionslinien entfernten Gebieten scheint aber dem Verfasser derart hypothetisch und unbegründet, dass es wünschenswert wäre nach einer anderen Erklärung der gefundenen Abweichungen zu suchen. Es ist vielleicht möglich, dass diese Abweichungen mit dem eigenartigen Charakter der Absorption der schwach gebundenen Moleküle direkt verbunden sind. Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die dem Übergang nach einem schwach gebundenen 2^3P_2-Molekülzustand entsprechende Bandengruppe bei 2345 Å wahrscheinlich in ganzer Ausdehnung ein völlig normales Verhalten aufweist ($\gamma = 2$ für 2313 Å).

Zusammenfassung.

Es wurden nach einem photoelektrischen Verfahren die Absorptionskoeffizienten des Quecksilberdampfes für 10 Wellenlängen bestimmt und ihre Abhängigkeit vom dem Druck und der Temperatur des Dampfes studiert. Der Verlauf der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Einfluss der Überhitzung haben sich als übereinstimmend mit den theoretischen Erwartungen ergeben, dagegen wurden in der Druckabhän-

gigkeit Abweichungen von der Proportionalität zum Quadrat des Dampfdruckes (bei konstanter Temperatur) gefunden, die recht weit ausserhalb den Fehlergrenzen des Messverfahrens liegen.

Für das liebenswürdige Interesse an dieser Arbeit und wertvolle Diskussionen bin ich Herrn Prof. C. Białobrzeski besten Dank schuldig.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Universität

Eingegangen am 2 August 1934.

Ignacy Adamczewski.

Über die Elektrizitätsleitung der durch Röntgenstrahlen ionisierten dielektrischen Flüssigkeiten. I.

O przewodnictwie cieczy dielektrycznych, jonizowanych promieniami Röntgena.

Streszczenie.

Prace autora nad ruchliwością[1]) i rekombinacją[2]) jonów w cieczach dielektrycznych wykazały, że promienie Röntgena dają bardzo silny efekt jonizacyjny, równoważny działaniu około 1 grama radu, i nie powodują żadnych zakłóceń w pomiarach elektrometrycznych, dzięki czemu stanowią bardzo dogodny czynnik jonizujący przy dokładnych badaniach przewodnictwa wzbudzonego tych cieczy.

Przewodnictwo dokładnie oczyszczonych cieczy dielektrycznych jest rzędu $10^{-19}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$ i wzrasta pod wpływem promieni Röntgena kilkadziesiąt tysięcy razy.

W pracy obecnej autor zbadał charakter zależności prądu jonizacyjnego od napięcia w dokładnie oczyszczonym heksanie (C_6H_{14}) przy różnych odległościach elektrod kondensatora płaskiego i różnych natężeniach wiązki jonizującej promieni Röntgena.

Zależność ta ogólnie przedstawia się w sposób następujący: dla małych pól rzędu kilkudziesięciu woltów/cm natężenie prądu rośnie linjowo ze wzrostem pola, następnie wykazuje dążność do nasycenia i powyżej pól rzędu 1500 woltów/cm spełnia zależność linjową

$$i = a + cE \qquad (1)$$

słuszną aż do maksymalnych stosowanych pól 17000 woltów/cm.

---

[1]) Zob. odnośnik 2, str. 238.
[2]) Zob. odnośnik 3, str. 238.

Stała a w równaniu (1) rośnie linjowo ze wzrostem odległości elektrod i natężeniem wiązki jonizującej, stała c — rośnie linjowo z natężeniem wiązki jonizującej i kwadratowo z odległością elektrod. Dokładniej zatem można napisać równanie (1) w postaci:

$$i = \alpha\, q\, d + \beta\, q\, d^2\, E \tag{2}$$

albo

$$i = \alpha\, q\, d\, (1 + \gamma\, U), \tag{2a}$$

gdzie q oznacza ilość jonów, wytworzoną przez czynnik jonizujący na cm^3 i na sek., d — odległość elektrod, $U = Ed$ — przyłożone napięcie, α, β i γ — stałe spółczynniki, i — gęstość prądu.

Efekt jonizacyjny jest zatem zjawiskiem przestrzennem, efekty powierzchniowe jak: promieniowanie wtórne, adsorbcja i dyfuzja jonów. grają rolę niewielką, przynajmniej dla odległości elektrod większych od 1 mm.

Pierwsza część równania (2) czy (2a) daje zupełną analogję do gazów, dla których prąd nasycenia $i_s = q e S d$ (e — ładunek jonu, S — powierzchnia elektrod).

Ogólna postać powyższej zależności została już częściowo ustalona w pierwszych pracach G. Jaffégo[1]), C. Białobrzeskiego[2]) i innych nad przewodnictwem cieczy dielektrycznych, jonizowanych promieniami radu, jednak w kilku przypadkach wyniki obecne są nowe i charakterystyczne.

Na podstawie powyższych wyników doświadczalnych sprawdzono możliwości zastosowania w cieczach dielektrycznych ogólnej teorji podobieństw w postaci, użytej przez H. Machego[3]) do przewodnictwa gazów zjonizowanych. Uogólniono układ równań teorji jonów, rozpatrywany przez H. Machego, na przypadek istnienia kilku rodzajów jonów dodatnich i ujemnych o różnych ładunkach i spółczynnikach ruchliwości, rekombinacji i dyfuzji.

Okazało się, że ogólne wnioski tej teorji sprawdzają się dosyć dokładnie w cieczach, przynajmniej dla pól, sięgających do obszaru nasycenia. To potwierdza jonowy charakter przewodnictwa w tym obszarze.

Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 9 sierpnia 1934.

---

1) Zob. odnośnik 1, str. 237.
2) Zob. odnośnik 1, str. 241.
3) Zob. odnośnik 4, str. 238.

1. *Einleitung.*

Aus den systematischen Untersuchungen von G. Jaffé, C. Białobrzeski, H. v. d. Bijl[1]) und anderen über die Elektrizitätsleitung in reinen dielektrischen, durch Radiumstrahlen ionisierten Flüssigkeiten, geht hervor, dass die Elektrizitätsleitung der Flüssigkeiten grosse Ähnlichkeit mit derjenigen der ionisierten Gase aufweist. Diese Analogie ist jedoch nicht vollständig, denn selbst bei den grössten angewandten Feldstärken von der Grössenordnung 10000 Volt/cm kann der Sättigungsstrom nicht erreicht werden. Die Stromspannungscharakteristik lässt sich, wie G. Jaffé gezeigt hat, durch die allgemeine Formel

$$i = f(E) + cE \quad (1)$$

ausdrücken, wo i die Stromdichte und E die Feldstärke bedeutet. Für Felder von der Grössenordnung 500 — 1000 und mehr Volt/cm nimmt die Komponente $f(E)$ einen konstanten Wert a an, die zweite Komponente cE drückt den konstanten linearen Stromzuwachs aus.

Diesen Charakter der Elektrizitätsleitung haben anfangs P. Curie, G. Jaffé, A. Righi, A. Trapesnikow und andere durch das Auftreten zweier Ionenarten gedeutet: der beweglichen, sog. Strahlungsionen, die durch die Ionisierungsquelle erzeugt werden, und der langsamen elektrolytischen Ionen, die infolge der Dissoziation der Substanz entstehen.

Später hat G. Jaffé dasselbe durch Kolonnenionisationserscheinung unter Berücksichtigung der Diffusion und Wiedervereinigung zu erklären versucht.

Die Untersuchungen von C. Białobrzeski über die Abhängigkeit der Stromintensität von der Spannung in einer Reihe von gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen vom Typus $C_n H_{2n+2}$ haben ausserdem erwiesen, dass bei Zunahme der Viskosität der Substanz die Ionisationsströme kleiner werden, was Białobrzeski durch die Abnahme der Ionenbeweglichkeit bei Zunahme der Viskosität gedeutet hat.

Die anfänglichen Untersuchungen des Einflusses der Röntgenstrahlen auf die Elektrizitätsleitung in dielektrischen Substanzen, die von J. J.

---

1) Eine ausführliche Besprechung der in der Einleitung zitierten Arbeiten kann man in folgenden Monographien finden:

Cz. Białobrzeski: „L'ionisation des diélectriques liquides et solides" (russisch mit französischer Zusammenfassung). Kijew 1911, S. 128.

A. Nikuradse: „Das flüssige Dielektrikum" Springer, Berlin 1934, S. 220.

Thomson, A. Righi, A. Trapesnikow[1]) und anderen ausgeführt wurden, haben im allgemeinen analoge Eigenschaften der Elektrizitätsleitung, wie bei der Erregung mit Radiumstrahlen, ergeben. Da jedoch die Untersuchungen hauptsächlich in schlecht gereinigten Flüssigkeiten und bei Anwendung von Röntgenapparaturen ausgeführt wurden, die aus Gaslampen und Induktorium bestanden und keine konstante Ionisationsquelle bildeten, so waren die Ionisationseffekte sehr schwach und es konnten keine quantitativen Ergebnisse erhalten werden.

Die neueren Arbeiten über die Elektrizitätsleitung in dielektrischen Flüssigkeiten befassten sich hauptsächlich mit der selbstständigen Elektrizitätsleitung. Es sei hier eine Reihe von systematischen und genauen Untersuchungen von A. Nikuradse über die selbstständige Elektrizitätsleitung bei hohen Feldern erwähnt, die die Analogie mit den Gasen oberhalb des Sättigungsgebiets bestätigt haben.

Die Untersuchungen des Verfassers über die Ionenbeweglichkeit[2]) und Ionenrekombination[3]) in den durch Röntgenstrahlen ionisierten dielektrischen Flüssigkeiten haben erwiesen, dass die Röntgenstrahlen eine bedeutend gewaltigere Ionisationsquelle darstellen als die Radiumstrahlung, da sie die Elektrizitätsleitung der sorgfältig gereinigten Substanzen mehrere Zehnertausend mal vergrössern (ein Präparat von 10 mg Ra hat unter denselben Versuchsbedingungen die Elektrizitätsleitung ungefähr 350 mal vergrössert) und keine Störungen in den elektrometrischen Messungen verursachen. Das hat den Verfasser bewogen, die Stromspannungscharakteristik in einer Reihe von gesättigten, durch Röntgenstrahlen ionisierten Kohlenwasserstoffverbindungen genauer zu untersuchen, um die Abhängigkeit des Ionisationsstromes von der Feldstärke, dem Elektrodenabstand der Kondensatorplatten, der Intensität der Ionisationsquelle und von den charakteristischen Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz festzustellen. Dieses Versuchsmaterial sollte zur Erforschung des Charakters der Ionenleitung und hauptsächlich zur Bestätigung der allgemeinen Folgerungen der von H. Mache[4]) zur Elektrizitätsleitung in Gasen angewandten Ähnlichkeitsbetrachtungen dienen.

---

[1]) Eine ziemlich erschöpfende Zusammenstellung der Arbeiten, die den Einfluss der Röntgenstrahlen auf die Elektrizitätsleitung flüssiger Dielektrika betreffen, befindet sich in der Arbeit von A. Trapesnikow: „Über die Wirkung der Röntgenstrahlen auf flüssige Dielektrika" — Vierteljahrschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zurich — Jahrgang LVII (1912).

[2]) I. Adamczewski: Bull. Acad. Pol., Mai-Juin, 217, 1934.

[3]) I. Adamczewski: noch unveröffentlicht.

[4]) H. Mache: Phys. Zeitschr. *33*, 43, 1932; *35*, 296, 1934.

II. Ausführung der Arbeit.

Die Untersuchungen wurden mit einer Anzahl von gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen vom Typus $C_n H_{2n+2}$ durchgeführt, zu denen unter andern die hier untersuchten Substanzen: Pentan (C_5H_{12}), Hexan (C_6H_{14}), Heptan (C_7H_{16}), Oktan (C_8H_{18}) und Nonan (C_9H_{20}) gehören. Diese Flüssigkeiten sind gute Dielektrika und lassen sich verhältnissmässig leicht reinigen.

Die allgemeinste Reinigungsmethode besteht darin, dass man die gegebene Substanz mehrfach mit konzentrierter Schwefelsäure ausschüttelt und dann mehrere Male mit destilliertem Wasser durchspült, bis zur vollständigen Entferung der Laugenreste.

Nach Absonderung des Wassers muss die Substanz genau mit Chlorkalzium, Phosphorpentoxyd oder metallischem Natrium getrocknet werden. Die so gereinigte Substanz wurde dann durch ein doppeltes Glasfilter von S c h o t t gefiltert und mehrmaliger fraktionierter Destillation bei Atmosphärendruck unterzogen.

Ein einfaches Schema der Destillationsanlage ist in Fig. 1 dargestellt. Die Apparatur war auch zur Destillation unter vermindertem Druck anwendbar; die Verbindung der einzelnen Teile war durch ungeschmierte Glashähne und Schliffe ausgeführt.

Es ist selbstverständlich, dass die ganze Destillationsanlage und alle Gefässe, die zum Auffangen und zur Aufbewahrung der reinen Substanzen dienten, sowie der Kondensator aufs sorgfältigste nach den bekannten chemischen Methoden gereinigt und viele Male mit der zu untersuchunden reinen Substanz durchgespült werden mussten.

Es sei darauf hingewiesen, dass, wie aus den vorangehenden Arbeiten des Verfassers hervorgeht, die Reinigungsmethode keinen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften hat: unter vielen untersuchten Proben derselben Substanz waren solche, die nicht mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt wurden, die auf verschiedene Weise getrocknet wurden und solche, die nur durch fraktionierte Destillation in einem kleinem Temperaturbereich gereinigt waren. Sowohl die selbständige Elektrizitätsleitung, als auch die Zahl der erzeugten Ionen und der Zahlenwert der Ionenbeweglichkeit waren für alle Proben derselben Substanz gleich.

Die allgemeinen Reinigungsmethoden mussten hauptsächlich bei Reinigung der letzten Verbindungen der angeführten gesättigten Kohlenwasserstoffkette und zwar beim Oktan und Nonan angewendet werden, wo die Schwefelsäure eine grosse Menge von ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen ausfällt.

Die selbstständige Elektrizitätsleitung der gereinigten Substanzen, die vom Standpunkt der elektrischen Messungen ein Kriterium der Reinheit bildet, betrug ungefähr $10^{-19}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Werte von derselben Grössenordnung erhielt A. Nikuradse [1]) für die selbstständige Elektrizitätsleitung in Hexan, das aufs sorgfältigste in einer komplizierten Destillations-

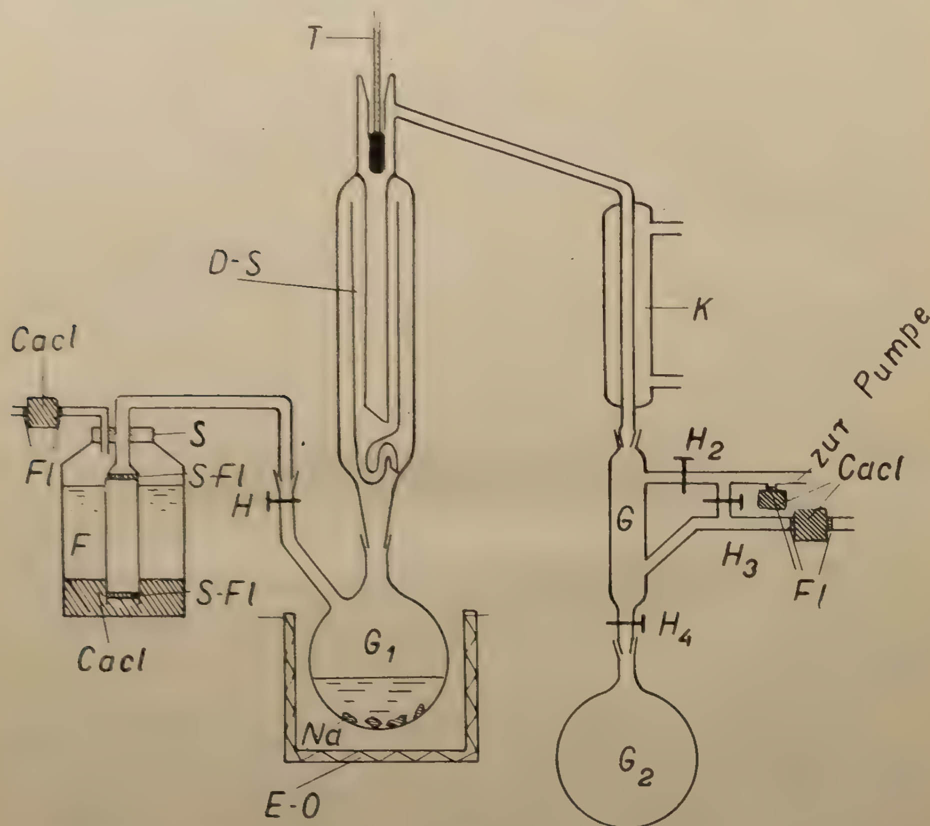


Fig. 1.

Reinigungsanlage: *D-S* — Destillationssäule mit Glasperlen gefüllt, *F* — Flasche, *E-O* — elektrischer Ofen: G_1, G_2 — Destillationskolben, *K* — Kühler, *S-Fl* — Schott-Filter, F_1 — Filter, H_1-H_4 — Hähne, *S* — Stöpsel, *Na* — metallisches Natrium, *T* — Thermometer.

apparatur gereinigt war. Für jede Substanz wurde experimentell ihre Dichte und ihr Viskositätskoeffizient relativ zum destillierten Wasser bei 19° *C* mittels eines einfachen Viskosimeters von Ostwald bestimmt.

[1]) A. Nikuradse: Z. phys. Chem. (A) *155*, 59, 1931.

Ein Schema der Messapparatur ist in Fig. 2 dargestellt.

Der Flüssigkeitskondensator war dem von C. Białobrzeski[1]) in seiner Arbeit angewandten analog: eine allgemeine Skizze des Kondensators befindet sich in Fig. 3.

Die Oberfläche der Auffangelektrode betrug 2.42 cm²; die untere Elektrode konnte mittels einer Mikrometerschraube mit Skala parallel verschoben werden. wobei die Elektrodenentfernung mit einer Genauigkeit von 0.01 mm bestimmt werden konnte.

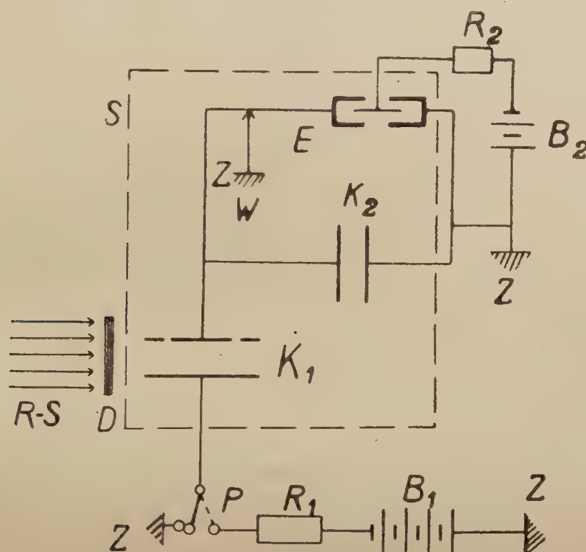


Fig. 2.

Die allgemeine Apparaturanordnung: K_1 — Flüssigkeitskondensator (genaues Schema siehe Fig. 3), K_2 — Zusatzkondensatorenbatterie von 0,001 *mF* bis 0,3 *mF*, *E* — Quadrantenelektrometer, R_1 — Wasserwiderstand, R_2 — Silitwiderstand; B_1, B_2 — Akumulatorenbatterien, *R-S* — Röntgenstrahlenbündel, *D* — verschiebbarer Bleischirm, *P* — Umschalter, *Z* — Erde, *S* — geerdete, aus Zinkblech angefertigte Schutzkammer.

Die Elektrizitätsladungen wurden mittels eines von C. Skłodowski ausgeführten Quadrantenelektrometers nach Dolezalek bestimmt, dessen Empfidlichkeit 400—600 Skalenteile pro Volt betrug.

Die Zusatzkapazitäten schwankten von 0,001—0,02 mF.

Die Spannung wurde einer Akkumulatorenbatterie entnommen.

Die Röntgenapparatur bestand aus einem Hochspanungsgenerator, Maximalleistung 125 KV. 30 mA. der Firma Gaiffe, Gallot et Pilon und einer Seemannröhre mit Kupferantikathode.

[1]) Cz. Białobrzeski: Le Radium, *8*, 1, 1911.

Das Röntgenstrahlenbündel durchquerte nach Austritt aus dem Röhrenfenster eine etwa 3 cm dicke Luftschicht, eine 0,19 mm dicke Aluminiumfolie, 2 Glasplatten von ungefähr 1 mm Dicke und 2—3 cm der zu untersuchenden Flüssigkeitsschicht.

Die Strommessungen wurden nach der Methode der konstanten Ablenkungen auf folgende Weise ausgeführt: nachdem die Substanz mit einem parallel zur Elektrodenoberfläche verlaufenden Röntgenstrahlenbündel belichtet, und eine Spannung an die untere Kondensatorplatte angelegt wurde, bestimmte man zwei bis dreimal in kurzen Zeitabständen die Stromintensität, wonach die Spannung um 100—200 Volt erhöht und wieder für je-

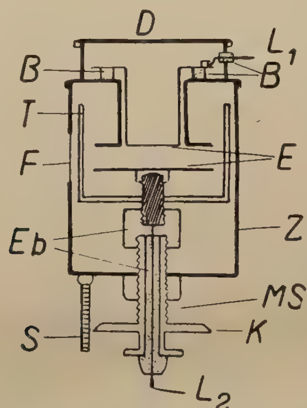


Fig. 3.

Schema des Flüssigkeitskondensators: *E* — Elektroden, *T* — Glasküvette, *Z* — Messingzylinder, *D* — Deckel, *F* — Glasfenster, *M-S* — Mikrometerschraube, *K* — Teilkreis 100°, *S* — Millimeterskala, L_1 — Elektrometerzuleitung, L_2 — Batterienzuleitung, *B* — Bernsteinisolatoren, *Eb* — Ebonitisolatoren.

den Spannungswert mehrere Messungen ausgeführt wurden. Nach Erreichung des Höchstwertes der Spannung wurde die ganze Messreihe in entgegengesetzter Richtung bei abnehmenden Spannungswerten wiederholt. Die Stromwerte für denselben Spannungswert unterschieden sich für beide Messreihen höchstens um 2—3%. Die Stromwerte während der 2-3 Stunden dauernden Messungen waren mit derselben Genauigkeit reproduzierbar.

Es muss betont werden, dass als wichtige Bedingung der Genauigkeit der erhaltenen Resultate die Aufrechterhaltung einer konstanten Intensität des ionisierenden Strahlenbündels, d. h. der Hochspannung und der Stromintensität in der Röntgenröhre gilt, da selbst kleine 1%-ige Schwankungen der Hochspannung ziemlich starke Schwankungen des Ionisationsstromes in der zu untersuchenden Substanz hervorriefen. Die Einhaltung

von konstanten Bedingungen in der Röntgenröhre wurde durch ein Autoregulierungsystem der Firma Gaiffe, Gallot et Pilon ermöglicht, so dass eine konstante Ionisierungsquelle während einiger Stunden gesichert war. Die weiter unten angeführten Ergebnisse wurden bei völlig konstanter Intensität des ionisierenden Strahlenbündels ausgeführt und die Reproduzierbarkeit des Effektes wurde vor und nach jeder Messserie geprüft.

Die Messungen fanden bei Zimmertemperatur (ungefähr 19° C) statt.

III. Ergebnisse.

Hexan (C_6H_{14}) Siedepunkt 68,2°—68,7°, Dichte 0,667, Viskositätskoeffizient $\eta = 0{,}00348$.

Vor allem wurde die Abhängigkeit des Ionisationsstromes von der Spannung in der Entladungsröhre, die bei 5 mA von 25 bis 40 kV variiert

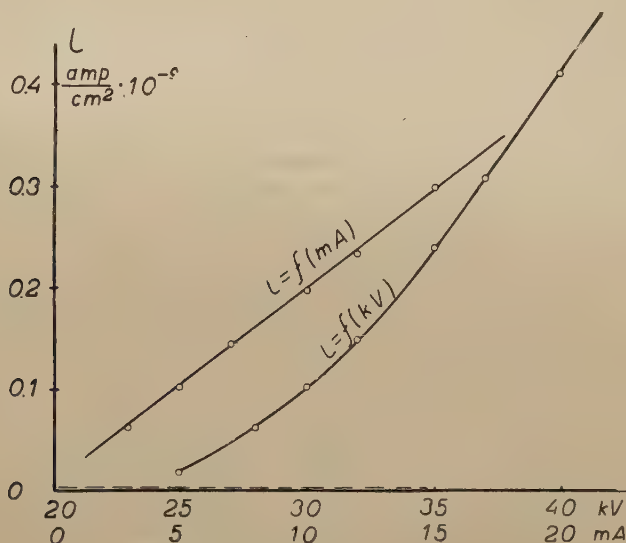


Fig. 4.

Ionisationsstrom als Funktion der Hochspannung ($i = f$ (kV)) und der Stromintensität ($i = f$ (mA)) in der Röntgenröhre; gestrichelte Linie — Ionisationsstrom bei Ionisierung mit Radiumpräparat von 10 Milligramm.

wurde und von der Stromintensität, die bei 30 kV von 3 bis 20 mA schwankte, untersucht. Der Elektrodenabstand betrug $d = 7$ mm, die Spannung am Kondensator $U = 1710$ Volt.

Diese Funktionen sind in Fig. 4 graphisch dargestellt: die erste durch die parabelförmige Kurve 1, die zweite durch die Kurve 2, welche geradlinig verläuft. In der Figur ist ausserdem als gestrichelte Kurve der Wert des Ionisationsstromes bei denselben Versuchsbedingungen und mit einem Radiumpräparat von 10 mg als Strahlungsquelle eingetragen.

Wie aus der Figur ersichtlich ist, stellt das Röngenstrahlenbündel eine sehr starke Ionisierungsquelle dar, deren Intensität in weiten Grenzen auf kontinuierliche Weise verändert werden kann.

In den weiteren Versuchen wurde hauptsächlich bei 30 kV und 5 mA gearbeitet, die Intensität des ionisierenden Strahlenbündels unter diesen Bedingungen wurde gleich 1 gesetzt. die Intensität anderen Strahlenbündel wurde aus dem Verhältnis der Sättigungsströme

$$\zeta = \frac{i'_s}{i_s} = \frac{q'}{q} \qquad (2)$$

bestimmt, wo q die durch die Ionisierungsquelle erzeugten Ionen pro cm^3 und sec bedeutet. Die entsprechenden ζ-Werte sind in Tafel I zusammengestellt:

Tafel I.

ζ-Werte bei verschiedenen Spannungen und verschiedenen Stromintensitäten in der Entladungsröhre.

kV	mA	ζ
25	5	0,185
30	5	1
32	5	1,23
30	10	1,69
35	5	1,94
40	5	3,61
41	5	3,95

Im folgenden wurden die Stromspannungscharakteristiken bei verschiedenen Elektrodenabständen und verschiedener Intensität der Ionisierungsquelle aufgenommen. Die Strommessungen wurden für 9 Spannungswerte von 98—1710 Volt ausgeführt, wobei der Elektrodenabstand von 1—10 mm variiert wurde.

In Fig. 5 sind die Charakteristiken $i = f(E)$ für 30 kV - 5 mA und die Elektrodenabstande $d = 1, 2, 3, 4, 5, 7$ und 10 mm, in Fig. 6 — die

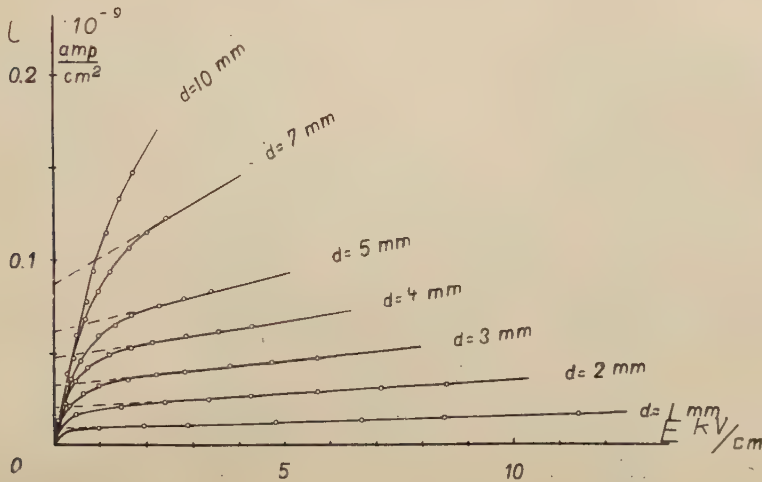


Fig. 5.

$i = f(E)$-Kurven bei 30 kV-5 mA ($\zeta = 1$) und verschiedenen Elektrodenabständen.

Charakteristiken für 35 kV-5 mA und 41 kV-5 mA und die Entfernung d = 1, 2, 3 mm und endlich in Fig. 7 die Charakteristiken für d = 3 mm und 7 verschiedene Intensitätswerte der Ionisierungsquelle eingetragen.

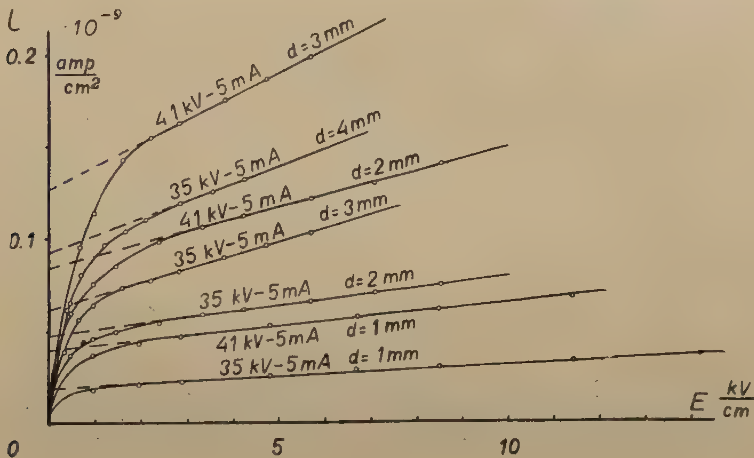


Fig. 6.

$i = f(E)$-Kurven bei 41 kV-5 mA ($\zeta = 3{,}95$) und bei 35 kV-5 mA ($\zeta = 1{,}94$) und verschiedenen Elektrodenabständen.

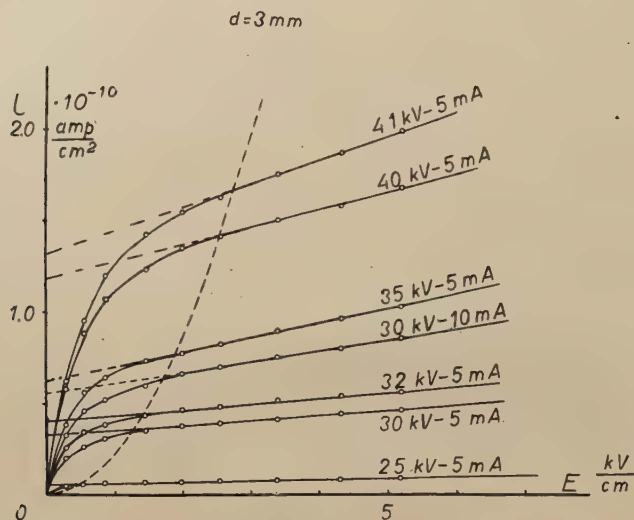


Fig. 7.

$i = f(E)$ - Kurven bei konstantem Elektrodenabstand, $d = 3$ mm und verschiedenen Ionisationsintensitäten. Die gestrichelte Parabelkurve betrifft die Bedingung 3, siehe Seite 258.

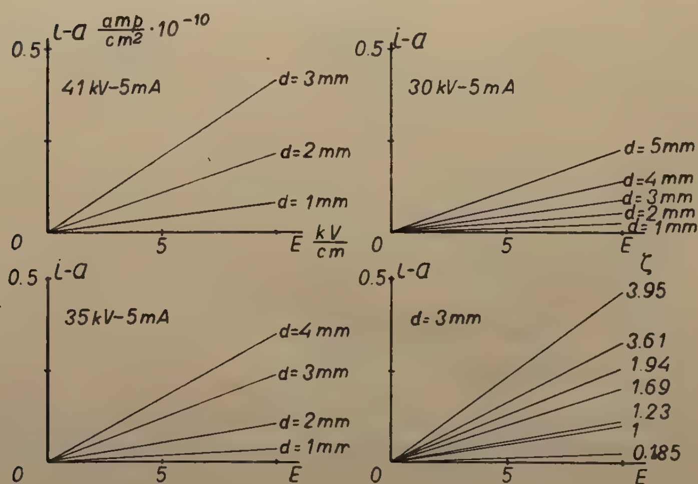


Fig. 8.

Funktionen $i - a = c\,E$ bei verschiedenen Elektrodenabständen und Ionisationsintensitäten.

Wie aus den Kurven ersichtlich, ist der allgemeine Charakter der Stromspannungsfunktion derselbe wie der in den obenerwähnten Arbeiten teilweise festgestellte.

Bei kleinen Feldern wächst der Strom linear mit der Feldstärke, was besonders deutlich bei grossen Elektrodenabständen hervortritt. Bei Feldern von 500—1500 Volt/cm strebt der Strom dem Sättigungswert zu, den er jedoch selbst bei Feldern von 17000 Volt/cm nicht erreicht, wobei, wie es deutlich für kleine Elektrodenabstände und kleine Intensitäten der Ionisierungsquelle ersichtlich ist, ein weiterer linearer Stromzuwachs im Gebiet von 500—1700 Volt/cm stattfindet, der sich durch die von G. Jaffé[1]) angegebene Formel $i = a + c\,E$ ausdrücken lässt.

Den Wert des Sättigungsstroms $i_s = a$ erhält man durch Verlängerung der Geraden $i = a + c\,E$ zum Schnittpunkt mit der Ordinatenachse. Wie aus den Fig. 5, 6 und 7 ersichtlich ist, wächst der Wert von a mit Zunahme des Elektrodenabstandes und mit Zunahme von ζ, was im Einklang mit den Ergebnissen von Jaffé ist und auf die Analogie mit der Elektrizitätsleitung in Gasen hinweist, wo der Sättigungsstrom $i = e\,q\,S\,d$ ist, wenn e die Ionenladung, q — die pro cm^3 und sec erzeugte Ionenzahl, S — die Elektrodenoberfläche und d — die Elektrodenentfernung bedeuten.

Tafel II.

a-Werte: $10^{-10}\left(\frac{\text{amp}}{\text{cm}^2}\right)$ bei verschiedenen Elektrodenabständen und verschiedenen Ionisationsintensitäten.

d mm	ζ						
	0,185	1,00	1,23	1,69	1,94	3,61	3,95
1	—	0,88	—	—	2,16	—	4,2
2	—	2,14	—	—	—	—	8,55
3	0,63	3,32	4,02	5,53	6,15	11,7	12,7
4	—	4,82	—	—	—	—	—
5	—	6,1	—	—	10,3	—	—

Ausserdem lässt sich leicht ersehen, dass auch der durch den Proportionalitätsfaktor c bestimmte Neigungswinkel der Geraden (3) mit Zunahme von d und ζ wächst, was besonders deutlich in Fig. 8 hervortritt, wo die Funktionen $i - a = c\,E$ eingetragen sind. In den Tafeln II, III und

[1]) G. Jaffé: Journal de Physique *5*, 263, 1906; Ann. d. Phys. *25*, 258, 1908; *42*, 303, 1913

den Fig. 9, 10, 11a, 11b ud 12 ist der Verlauf von a und c in Abhängigkeit von d und ζ dargestellt. Wie man sieht, ist der Verlauf von a in Abhängigkeit von d und ζ und derjenige von c in Abhängigkeit von ζ linear und es kann innerhalb der Fehlergrenzen angenommen werden, dass die

Tafel III.

c-Werte: $10^{-15}\left(\frac{\text{amp}}{\text{cm}^2}\cdot\frac{\text{cm}}{\text{Volt}}\right)$ bei verschiedenen Elektrodenabständen und verschiedenen Ionisationsintensitäten.

d mm	ζ						
	0,185	1,00	1,23	1,69	1,94	3,61	3,95
1	—	0,73	—	—	1,05	—	2,3
2	—	1,38	—	—	—	—	5,92
3	0,242	2,42	3,32	5,8	7,3	9,8	13,2
4	—	3,77	—	—	—	—	—
5	—	6,52	—	—	19,2	—	—

Geraden den Nullpunkt des Kordinatensystems schneiden, was darauf hinweist, dass der Ionisationseffekt hauptsächlich ein Raumeffekt ist; Flächeneffekte, wie die sekundäre Strahlung, Diffusion und Adsorption der Ionen spielen im Ganzen eine verhältnismässig kleine Rolle, wenigstens für grössere Elektrodenabstände. Die Abhängigkeit c von d ist quadratisch, was in Fig. 11b deutlich hervortritt, wo c als Funktion von d^2 eine Gerade ergibt.

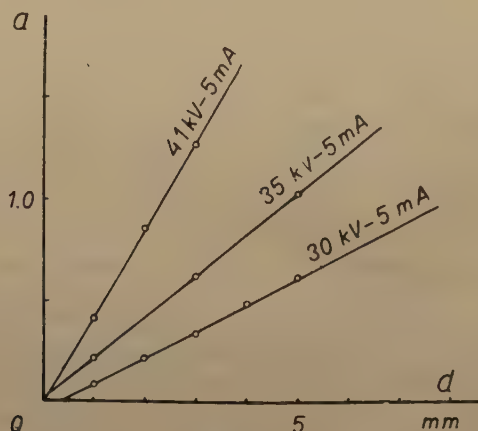


Fig. 9.

Abhängigkeit des a-Wertes von den Elektrodenabständen bei verschiedenen Ionisationsintensitäten.

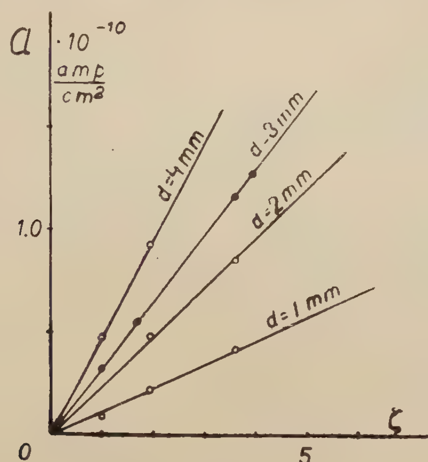


Fig. 10.
Abhängigkeit des a-Wertes von der Ionisationsintensitäten bei verschiedenen Elektrodenabständen.

Man kann also allgemein schreiben, dass:

$$a = \alpha \zeta q d \tag{4}$$

und

$$c = \beta \zeta q d^2 \tag{5}$$

ist, wo q die durch eine Ionisationsquelle erzeugte Ionenzahl bei 30 kV—

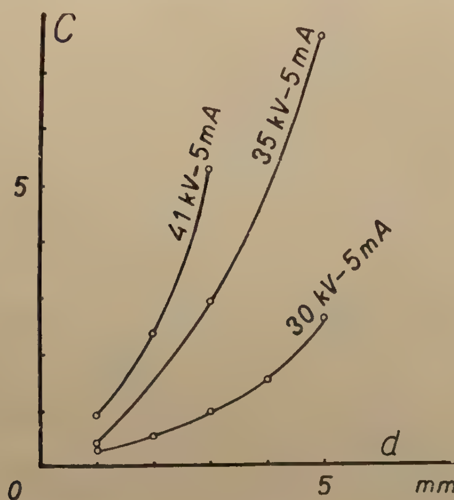


Fig. 11a.
Abhängigkeit des c-Wertes von der Elektrodenabständen bei verschiedenen Ionisationsintensitäten.

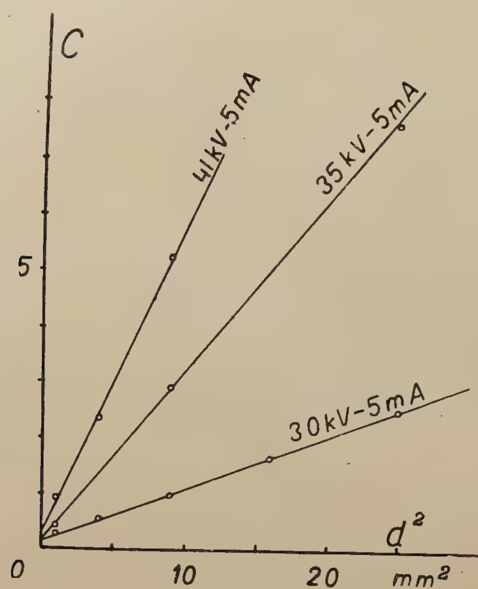


Fig. 11b.
Abhängigkeit des c-Wertes von d^2.

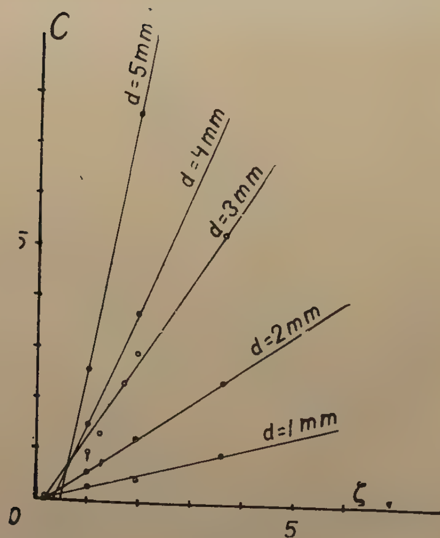


Fig. 12.
Abhängigkeit des c-Wertes von den Ionisationsintensitäten bei verschiedenen Elektrodenabständen.

5 mA ($\zeta = 1$), α und β konstante, für die gegebene Substanz charakteristische Proportionalitätsfaktoren bedeuten. Während die Beziehung (4) schon angenähert durch G. Jaffé[1]) festgestellt worden ist, bedeutet die Beziehung (5) ein neues und charakteristisches Ergebnis.

Wir wollen nun die Werte $\alpha' = \alpha q = \frac{a}{\zeta d}$ und $\beta' = \beta q = \frac{c}{\zeta d^2}$ für verschiedene d und ζ-Werte berechnen. Diese, aus den Tafeln II und III durch Division mit d, ζ erhaltenen Zahlenwerte befinden sich in den Tabellen IV und V.

Tafel IV.

$\alpha' = \frac{a}{d\zeta} : 10^{-9} \left(\frac{\text{amp}}{\text{cm}^3}\right)$ bei verschiedenen Elektrodenabständen und verschiedenen Ionisationsintensitäten.

d mm	ζ						
	0,185	1,00	1,23	1,69	1,94	3,61	3,95
1	—	0,88	—	—	1,11	—	1,06
2	—	1,07	—	—	—	—	1,08
3	0,905	1,1	1,08	1,08	1,03	1,09	1,08
4	—	1,2	—	—	—	—	—
5	—	1,21	—	—	1,04	—	—

Tafel V

$\beta' = \frac{c}{d^2\zeta} : 10^{-13} \left(\frac{\text{amp}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1}{\text{Volt}}\right)$ bei verschiedenen Elektrodenabständen und verschiedenen Ionisationsintensitäten.

d	ζ						
	0,185	1,00	1,23	1,69	1,94	3,61	3,95
1	—	7,38	—	—	5,44	—	5,82
2	—	3,46	—	—	—	—	3,56
3	1,43	2,76	3,78	2,99	4,17	3,02	3,74
4	—	2,36	—	—	—	—	—
5	—	2,61	—	—	2,92	—	—

Als Mittelwerte wurden angenommen: $\bar{\alpha}' = 1{,}09 \, . \, 10^{-10} \left[\frac{\text{amp}}{\text{cm}^3}\right]$; $\bar{\beta}' =$

---

1) l. c.

$= 3{,}5 \, . \, 10^{-14} \left[\frac{\text{amp}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1}{\text{Volt}}\right]$ oder in el. stat. Einheiten: $\bar{\alpha}' = 0{,}327$ el. st. E.; $\bar{\beta}' = 0{,}0315$ el. st. E.

Die Abweichungen vom Mittelwert sind für α' verhältnismässig klein, für β' bedeutend grösser, speziell bei dem Elektrodenabstand $d = 1$ mm. Die Gleichung $i = a + c\,E$ kann infolgedessen in der genaueren Form geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned} i &= \alpha \zeta q d + \beta \zeta q d^2, \\ i &= \alpha \zeta q d (1 + \gamma d\, E), \\ i &= a (1 + \gamma\, U), \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

wo $\gamma = \frac{\beta}{\alpha}$ und $a = \alpha \zeta q d$

bedeutet.

In Fig. 13 ist eine Reihe von nach (6) berechneten Geraden für verschiedene ζ und d-Werte

$$\text{bei } \bar{\alpha}' = 1{,}09 . 10^{-10} \left[\frac{\text{amp}}{\text{cm}^3}\right], \quad \gamma = \frac{\bar{\beta}'}{\bar{\alpha}'} = 3{,}21 . 10^{-4} \left[\frac{1}{\text{Volt}}\right]$$

(gestrichelte Linien) und von entsprechechenden experimentellen Geraden (ausgezogene Linien) eingezeichnet. Wie man ersieht, decken sich in einigen Fällen die entsprechenden Geraden vollkommen (es sind nur die gestrichelten Linien eingezeichnet), in anderen Fällen wieder treten gewisse Abweichungen auf, jedoch ist im allgemeinen der Charakter des Phänomens ziemlich genau wiedergegeben, sowohl was die Grösse a, wie auch c betrifft.

Aus der Gleichung (6) geht hervor, dass der Ausdruck, der den Unterschied der Stromspannungscharakteristik in Flüssigkeiten und Gasen bedingt, proportional dem angelegten Potential U ist.

Ohne näher auf die Bedeutung dieser Abhängigkeit einzugehen, werden wir auf Grund der oben angeführten experimentellen Ergebnisse prüfen, inwiefern die Änlichkeitsbetrachtungen in der Form, in welcher sie H. Mache[1]) zur Elektritätsleitung in Gasen herangezogen hat, auch auf Flüssigkeiten anwendbar sind.

---

[1]) l. c.

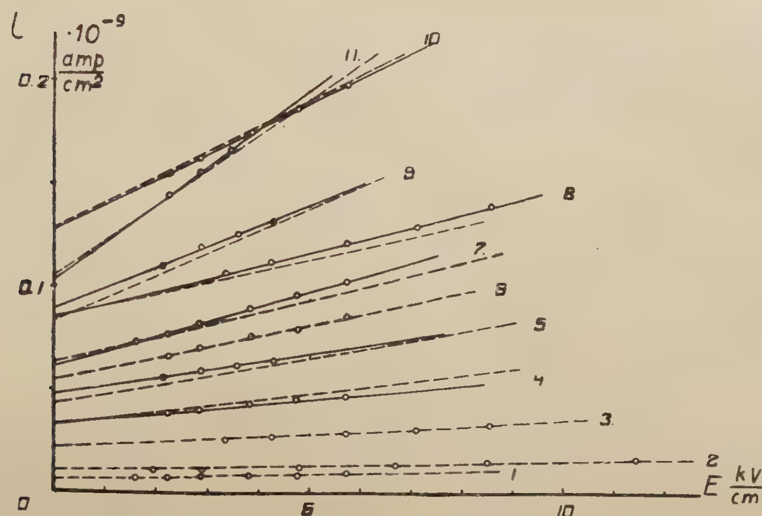


Fig. 13.

Funktionen $i = \alpha \zeta q d (1 + \gamma U)$ bei verschiedenen Elektrodenabständen und verschiedenen Ionisationsintensitäten.

1	25 kV —	5 mA	$\zeta = 0{,}185$	$d = 3$ mm
2	30	5	1	1 „
3	30	5	1	2 „
4	30	5	1	3 „
5	30	5	1	4 „
6	30	10	1,69	3 „
7	35	5	1,94	3 „
8	41	5	3,95	2 „
9	35	5	1,94	4 „
10	41	5	3,95	3 „
11	35	5	1,94	3 „

IV. Theoretische Betrachtungen.

Seit experimentell die Analogie der Stromabhängigkeit von der Spannung in Flüssigkeiten und Gasen festgestellt worden ist, wurde mehrmals versucht, die Ionentheorie der Gase auf Flüssigkeiten anzuwenden; die Versuche bestanden hauptsächlich darin, dass die Formeln der Ionentheorie zur Ermittelung der charakteristischen Konstanten der Elektrizitätsleitung in Flüssigkeiten, wie Beweglichkeit, Rekombination und Diffusion der Ionen herangezogen wurden und im allgemeinen zu mit den experimentellen Daten der Grössenordnung nach im Einklang stehenden Ergebnissen führten.

Wenn die genaue Übertragung der Formeln der Gas-Ionentheorie auf die Flüssigkeiten gewissen Vorbehalt hervorrufen muss, so scheinen die Ähnlichkeitsbetrachtungen, dank ihrem allgemeinen Charakter, grosse Aussichten auf Erfolg zu haben. Wie nämlich im folgenden gezeigt werden wird, kann man die grundsätzlichen Folgerungen dieser Theorie auch in ganz allgemeinen Fällen erhalten, wenn an der Elektrizitätsleitung mehr als zwei Ionenarten, wie H. Mache angenommen hat, beteiligt sind.

Dies ist aus dem Gründe wichtig, dass, wie der Verfasser[1]) bei Untersuchungen der Ionenbeweglichkeit in denselben Kohlenwasserstoffverbindungen festgestellt hat, treten drei Ionenarten hervor, von denen das eine negativ und die anderen zwei positiv geladen sind.

Es sei die Zahl der bei der Ionisation einer Flüssigkeit entstehenden verschiedenen positiven Ionenarten i, ihre Beweglichkeiten v_i und Ladungen e_i, die Zahl der negativen Ionenarten k, ihre Beweglichkeiten v_k und Ladungen e_k. Bezeichnen wir weiter mit n_i resp. n_k entsprechend die Dichte der positiven und negativen Ionen im Zeitpunkt t, mit q_i und q_k die Zahl der durch die Ionisationsquelle in der Zeit- und Raumeinheit entstehenden Ionen jeder Art, mit D und α_{ik} die Diffusions- und Rekombinationskoeffizienten, mit E — den Potentialgradient.

Anstatt des von H. Mache[2]) angegebenen Systems von 4 Gleichungen erhalten wir $i+k+2$ Gleichungen von analoger Gestalt, die im Spezialfall eines Plattenkondensators die Form annehmen:

$$\left.\begin{aligned}
q_i - \sum_k \alpha_{ik} \cdot n_i \cdot n_k &= \frac{\partial}{\partial x}(n_i v_i E) - D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2}, \\
q_k - \sum_i \alpha_{ik} \cdot n_i \cdot n_k &= -\frac{\partial}{\partial x}(n_k v_k E) - D_k \frac{\partial^2 n_k}{\partial x^2}, \\
\frac{\partial E}{\partial x} &= 4\pi\left(\sum_i n_i e_i - \sum_k n_k e_k\right), \\
i = E\left(\sum_i n_i \cdot v_i \cdot e_i + \sum_k n_k \cdot e_k \cdot v_k\right) &- \sum_i D_i \cdot e_i \cdot \frac{\partial n_i}{\partial x} + \sum_k D_k \cdot e_k \frac{\partial n_k}{\partial x}
\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Die ersten zwei Gleichungen drücken das Gesetz der Erhaltung der Ionenzahl jeder Art und jedes Vorzeichens aus. Wenn alle Ionenarten beider Vorzeichen miteinander rekombinieren können, so beträgt die Zahl der Gleichungen $(i+k)$.

---

[1]) l. c.

[2]) l. c.

Die letzten zwei Gleichungen: die Poisson'sche Gleichung und die allgemeine Stromgleichung unterscheiden sich von den Macheschen Gleichungen nur durch das Auftreten von Summenzeichen, unter denen sich die Ladungen und Beweglichkeiten der Ionen, die bei Mache konstant sind, befinden.

Wenn wir jedoch annehmen, dass die Änderung der Intensität der Ionisationsquelle einen gleichförmigen Zuwachs aller Ionenarten bedingt und dass diese gleichförmig im Raum zwischen den Kondensatorplatten entstehen, so sind im weiteren die Betrachtungen von Mache anwendbar.

Nehmen wir also an, dass die gewählte Substanz, ihre Temperatur und ihr Druck unverändert bleiben, dass also der Beweglichkeits-, Rekombinations- und Diffusionskoeffizient jeder Ionenart konstant ist.

Wenn sich die Intensität der Ionisierungsquelle von q auf $q' = \zeta q$ und die Elektrodenentfernung von d auf $d' = \lambda d$ verändert, so wird entsprechend die Ionendichte $n' = \mu n$, die Feldstärke $E' = \psi E$ und die Stromdichte $i' = \gamma i$ betragen, wobei angenommen wird, dass sich mit dem Elektrodenabstand im selben Verhältnis alle linearen Dimensionen, Koordinaten und Längen-Differentialwerte verändern.

Es handelt sich nun darum, zu bestimmen, wie sich der Strom (γ), die Ionenverteilung (μ) und Feldstärke (ψ) mit λ und ζ verändern; und insbesondere, wann ähnliche Fälle auftreten werden. Damit der Strom, die Ionenverteilung und das Feld ähnlich sind, müssen die Gleichungen von der Form (7), aus denen diese Grössen bestimmt werden, in beiden Fällen identisch sein und infolgedessen müssen die Grössen λ, ζ, μ, γ, ψ eine Reihe von einfachen Gleichungen erfüllen.

Wenn die Diffusion keine Rolle spielt, d. h. wenn man in den Gleichungen (7) die Ausdrücke mit D unberücksichtigt lassen kann, so erhält man für die ähnlichen Fälle folgende Gleichungen:

$$\zeta = \mu^2; \quad \mu = \frac{\psi}{\lambda}; \quad \gamma = \mu \psi, \tag{8}$$

oder, wenn man beachtet, dass $E = -\frac{\partial U}{\partial x}$ ist, und die Bezeichnung $U' = \varphi U$ einführt, so ist

$$\zeta = \mu^2; \quad \mu = \frac{\varphi}{\lambda^2}; \quad \gamma = \frac{\mu \varphi}{\lambda}. \tag{8a}$$

Wie leicht aus (8a) ersichtlich ist, kann man die letzte Gleichung

auch in der Form

$$\frac{i'}{i} = \gamma = \lambda\zeta = \frac{d'\Sigma q'}{d\Sigma q} = \frac{i'_s}{i_s} \text{ oder } \frac{i}{i_s} = \frac{i'}{i_s} = const.$$

schreiben, d. h. dass in ähnlichen Fällen der Sättigungsgrad der Ströme der gleiche ist. Ausserdem gelten für die Verhältnisse der Strom- und Spannungskoordinaten folgende allgemeine Gleichungen:

$$\gamma = \lambda\zeta; \quad \varphi = \lambda^2 \sqrt{\zeta} \tag{8b}$$

also, wenn $\lambda = 1$ ist: $\gamma = \zeta$; $\varphi = \sqrt{\zeta}$, woraus folgt: $\frac{i'}{i} = \frac{U'^2}{U^2}$ oder $\frac{i'}{U'^2} = \frac{i}{U^2} = const.$, d h. dass die Punkte gleicher Sättigung in der Ebene $i = f(U)$ auf Parabeln

$$i = const.\ U^2 \tag{8c}$$

gelegen sind.

Für $\zeta = 1$ endlich ist $\gamma = \lambda$; $\varphi = \lambda^2$, oder $\psi = \lambda$, woraus folgt $\frac{i'^2}{i^2} = \frac{U'}{U}$, oder $\frac{i'}{i} = \frac{E'}{E}$, d. h. dass in diesem Fall die Punkte gleicher Sättigung in der Ebene $i = f(U)$ auf Parabeln

$$U = const.\ i^2 \tag{8d}$$

und in der Ebene $i = f(E)$ auf Geraden $i = const.\ E$ liegen.

Auf Grund dieser Ergebnisse ergeben sich folgende Folgerungen. Sog. ähnliche Fälle, d. h. Fälle von demselben Sättigungsgrad des Stromes erhält man, wenn:

1) die Intensität der Ionenquelle unverändert bleibt und die Spannung derart verändert wird, dass der Quotient der Stromintensität durch die Elektrodenentfernung konstant ist, da in diesem Fall, wie aus (8b) hervorgeht, $\gamma = \lambda$ ist.

2) der Elektrodenabstand erhalten bleibt ($\lambda = 1$) und die Intensität der Ionenquelle und die Stromintensität im gleichen Verhältnis geändert werden ($\gamma = \zeta$).

3) die Stromintensität gleich ist, aber der Elektrodenabstand in demselben Verhältnis verkleinert wird, in welchem die Intensität der Ionenquelle zugenommen hat ($\lambda\zeta = 1$).

Um den Fall 1 experimentell zu prüfen, wurden in Fig. 14 die Geraden $\frac{i}{d} = A \frac{i}{i_s}$ $(A = const.)$ für $\zeta = 1$ (30 kV — 5 mA); $\zeta = 1{,}94$ (35 kV — 5 mA) und $\zeta = 3{,}95$ (41 kV — 5 mA) eingetragen. Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, decken sich die Geraden für eine konstante

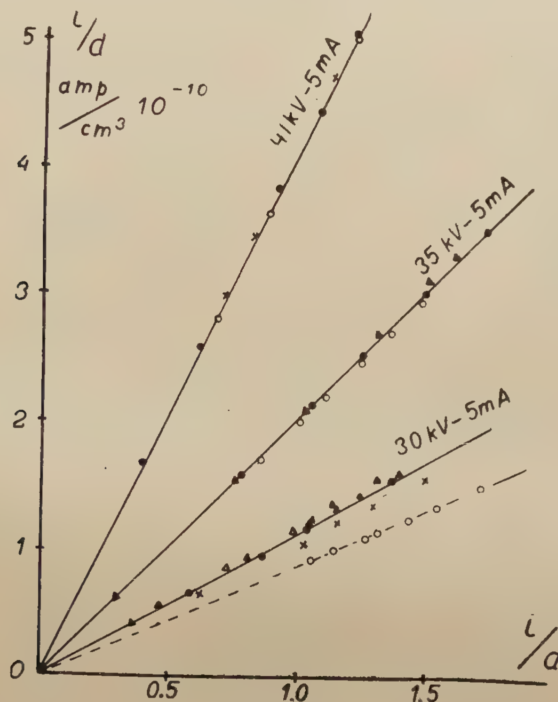


Fig. 14.

Abhängigkeiten: $\frac{i}{d} = A \cdot \frac{i}{a}$ bei verschiedenen ζ und d-Werten.

○ — $d = 1$ mm
× — $d = 2$ „
● — $d = 3$ „
△ — $d = 4$ „
▲ — $d = 5$ „

Ionisierungsquelle beinahe gänzlich, d. h., dass für verschiedene d-Werte die Verhältnisse $\frac{i}{d}$ denselben Sättingungsgrad aufweisen. Nur für kleine Elektrodenabstände $d = 1$ mm und kleine Intensität der Ionenquelle treten deutliche Abweichungen auf.

Ähnlich wurden zur Prüfung des Falles 2 in Fig. 15 die Kurven $\frac{i}{\zeta} = B \cdot \frac{i}{i_s}$ $(B = const)$ für $d = 1,\ 2,\ 3$ mm und verschiedene ζ-Werte

eingezeichnet; auch hier decken sich die Geraden bei denselben Elektrodenabständen, was die Richtigkeit der Erwägungen beweist. Es finden ebenfalls Abweichungen für kleine d und ζ-Werte statt.

Den Fall 3 prüft man, indem man einige Charakteristiken zeichnet,

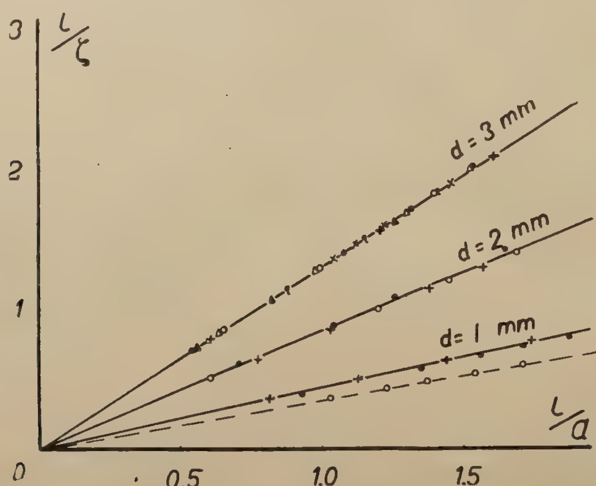


Fig. 15.

Abhängigkeiten: $\frac{i}{\zeta} = B \cdot \frac{i}{a}$ bei verschiedenen ζ und d-Werten.

× — $\zeta = 0{,}185$
○ — $\zeta = 1$
| — $\zeta = 1{,}23$
△ — $\zeta = 1{,}69$
+ — $\zeta = 1{,}94$
▲ — $\zeta = 3{,}61$
● — $\zeta = 3{,}95$

für die die Produkte $\lambda\zeta$ beinahe gleich sind. In Fig. 16 sind Charakteristiken von folgenden $\lambda\zeta$-Werten dargestellt:

$$2 - 1{,}94; \quad 4 - 3{,}88; \quad 10 - 9{,}7 - 10{,}83.$$

Gemäss dem Punkt 3 sollen sich die Charakteristiken von gleichen $\lambda\zeta$-Werten decken, da gleiche Ströme denselben Sättigungsgrad aufweisen müssen. Wie aus der Fig. 16 ersichtlich ist, ist diese Bedingung nicht ganz genau erfüllt, doch verlaufen die entsprechenden Kurven sehr nahe nebeneinander und weisen dieselben Sättigungsströme auf.

Endlich wurde in Fig. 7. wo eine Anzahl von Charakteristiken für $d = 3$ mm ($\lambda = 1$) und verschiedene ζ-Werte dargestellt ist, eine Parabel vom Typus (8c) eingezeichnet, die durch einen der anfänglichen Sätti-

gungspunkte verläuft. Wie aus der Figur hervorgeht, erfüllen die analogen Punkte der übrigen Kurven, die angenähert demselben Sättigungsgrad entsprechen, ziemlich gut die parabolische Beziehung.

Auf Grund von (8a) sollte man noch erwarten, dass auch die analogen Punkte in Fig. 5, wo die Charakteristiken $i = f(E)$ für eine kon-

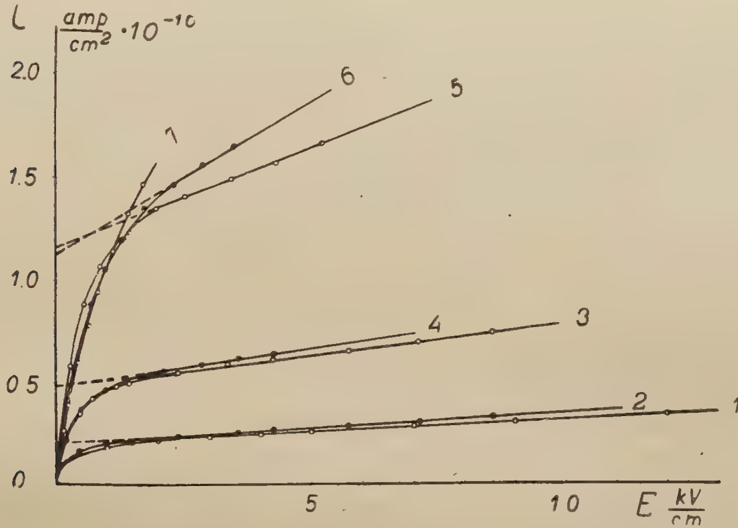


Fig. 16.

Stromspannungskurven bei verschiedenen d und ζ-Werten.

1	35 kV —	5 mA	d = 1 mm	ζ = 1,94	$\lambda\zeta$ = 1,94
2	30	5	2 „	1	2
3	35	5	2 „	1,94	3,88
4	30	5	4 „	1	4
5	40	5	3 „	3,61	10,83
6	35	5	5 „	1,94	9,7
7	30	5	10 „	1	10

stante Ionenquelle ($\zeta = 1$) und verschiedene d-Werte dargestellt sind, auf einer Geraden $i = const.\ E$ liegen sollten. Diese Abhängigkeit ist weniger genau erfüllt, was teilweise dadurch erklärt werden kann, dass in der Nähe der Elektroden möglicherweise eine Inhomogenität der Ionenverteilung infolge von Sekundärstrahlung, Adsorption und Diffusion der Ionen besteht, die die Unterschiede in der Ionenverteilung bei verschiedenen Elektrodenabständen bedingt. Dass hier Oberflächeneffekte eine Rolle spielen, dafür sprechen die systematischen Abweichungen, die bei allen Charakteristiken für den kleinsten Elektrodenabstand $d = 1$ mm auftreten.

Wie aus den obigen Ergebnissen ersichtlich ist, sind die allgemeinen Folgerungen der Ähnlichkeitstheorie, die zu den erweiterten Gleichungen der Gasionentheorie angewandt wird. genau in den Flüssigkeiten erfüllt, jedoch nur für Spannungen, die in den Sättigungsbereich nicht reichen. Es scheint ohne Zweifel zu sein, dass im ersten Teil der Stromspannungscharakteristik die durch die Ioniesierungsquelle erzeugten und sich analog den Gasionen verhaltenden Ionen die Hauptrolle spielen.

Der weitere Teil der Charakteristik, der dem Sättigungsbereich in Gasen entspricht, lässt sich nicht mehr durch den einfachen Mechanismus der Ionenleitung erklären. selbst bei Annahme einer grösseren Zahl von verschiedenen Ionenarten.

Doch in diesem zweiten Teil der Charakteristik ist die Formel (6) ziemlich genau erfüllt. die in allgemeinster Form folgendermassen geschrieben werden kann

$$i = a\,(1 + \gamma U),$$

wo $a = \alpha\, q\, d$ eine vollständige Analogie mit dem Sättigungsstrom in Gasen bildet, α und γ Konstanten sind und für Hexan $1{,}09.10^{-10}\left[\frac{\mathrm{Amp}}{\mathrm{cm}^3}\right]$ und $3{,}2.10^{-4}\left(\frac{1}{\mathrm{Volt}}\right)$ betragen und U die an die Kondensatorplatten angelegte Spannung bedeutet.

Herrn Prof. C. Białobrzeski möchte ich für seine wertvollen Ratschläge und für das fördernde Interesse während des ganzen Verlaufes dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Dem Nationalkulturfond habe ich für die Ermöglichung der Ausführung der vorliegenden Arbeit zu danken.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Universität.

Eingegangen am 9 August 1934.

J. Świętosławska.

On the fluorescence bands emitted by cadmium vapour.

Z badań nad fluorescencją pasmową pary kadmu.

S t r e s z c z e n i e.

Badano w zależności od wzbudzenia pasmo fluktuacyjne V a n d e r L i n g e n a występujące we fluorescencji pary kadmu (w obszarze 2289—3000 Å). Porównywano długości fal maximów fluktuacyjnych i stopień ich rozmycia w pasmach otrzymanych przy użyciu promieniowań różnych iskier wzbudzających. Stałe ciśnienie pary nasyconej kadmu wynosiło około 100 mm *Hg*. Przy wyznaczaniu wszelkich danych liczbowych zawartych w niniejszej pracy posługiwano się krzywemi mikrofotometrycznemi otrzymanemi przy pomocy fotometru samozapisującego typu M o l l a.

Dane dotyczące długości fal maximów fluktuacyjnych badanego pasma są zebrane w tab. III. Najdokładniej wyznaczono długości fal maximów natężeń pasma V a n d e r L i n g e n a wzbudzonego promieniowaniem iskry żelaznej (błąd bezwzględny wynosi około $\pm$ 0,5 Å); nieco mniej dokładne są inne dane zawarte w tab. III; ze względu na to posiadają one raczej znaczenie orjentacyjne. Z porównania danych tab. I i tab. III widać, że położenia maximów natężeń pasma zależą od długości fali światła wzbudzającego. Bliższa analiza pozwala wnioskować, że analogicznie do odpowiedniego przypadku pasma S t e u b i n g a, występującego we fluorescencji pary rtęci, kraniec długofalowy i kilka pierwszych maximów natężeń badanego pasma przesuwa się w stronę fal krótkich przy wzbudzeniu bardziej długofalowem.

Wprowadzono dla orjentacji pojęcie stopnia rozmycia maximum fluktuacyjnego, które mierzono stosunkiem szerokości połówkowej maximum do jego wysokości — odpowiednie dane są zawarte w tab. IV. Z da-

nych tej tablicy widać, że stopień rozmycia pasma (średnia z wartości stopnia rozmycia wszystkich maximów danego pasma) zmienia się w zależności od wzbudzenia; rośnie naogół wraz z rosnącą długością fali światła wzbudzającego.

Zaznaczono, że o ile przesunięcie krańca długofalowego pasma jest faktem analogicznym do odpowiedniego przesunięcia obserwowanego w pasmie Steubinga, o tyle zmienność stopnia rozmycia jest nowym faktem, którego również nie wyjaśnia znana interpretacja Kuhna pasma fluktuacyjnego Steubinga. Kuhn bowiem zakłada, że wypromieniowanie pasma Steubinga następuje przy przejściach cząstki pomiędzy pojedyńczym stanem górnym i pojedyńczym stanem dolnym; dla wyjaśnienia podanych właściwości pasma Van der Langena wydaje się konieczne wprowadzenie takiego schematu stanów energetycznych promieniującej cząstki, w którymby odpowiednie stany elektronowe cząstki były przedstawione nie przez pojedyńcze krzywe, lecz składały się z całego ich szeregu.

Zwrócono uwagę na wyjaśnienie pasma Steubinga podane przez Mrozowskiego. Gdy przyjąć założenia Mrozowskiego, to jego interpretacja, poza odpowiedniemi przesunięciami maximów, zdaje się również wyjaśniać zmienność stopnia rozmycia pasma Van der Lingena.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 20 sierpnia 1934.

Introduction.

In this paper an investigation of Van der Lingen's band is carried out and the variation of character of the fluorescence when excited by different sources of light is examined. The Van der Lingen's band is, like that of Steubing for mercury, a typical continuous band characterised by fluctuations. According to the modern point of view the fluctuation spectra are interpreted by assuming that molecules in an excited state are more closely bound than in the normal state when they are only bound by Van der Waals's forces. The well-known interpretation of Kuhn[1]) is based on the assumption that the distances between the

[1]) Kuhn, Zs. f. Phys. *63*, 458, 1930.

atoms in the molecules may vary simultaneously with the emission. In this case the Franck-Condon principle is not fulfilled. The above mentioned interpretation of Kuhn clears up the general character of Steubing's and Van der Lingen's band but it has been shown that this principle does not interpret some of the properties of the Steubing's band in the case of the fluorescence of mercury. Kuhn supposes that the radiation of Steubing's band is caused by the passage from a single higher to a single lower level. Hence it is impossible to expect that this band may be varied by changing the source of exciting light, excluding the part on the side of short waves. This phenomenon would only be consequence of the known fluorescence law of Stokes.

In Kapuściński's paper [1]) are given certain indications that Van der Lingen's band depends upon the excitement but his data are, of course, insufficient to justify the statement that Van der Lingen's band depends upon the source of excitation. Indeed amongst six Van der Lingen's bands excited by radiation from different sparks or arcs there is only one case where a dislocation of fluctuation maxima could be distinctly noted. It seems that the cause of this observation depends on the fact that Kapuściński used an exciting light from nearly the same spectral region [2]).

In the present paper sparks of longer or shorter waves lengths were chosen as exciting light. It was observed from the photographs obtained by means of spectrographs having a great dispersive power, that a dislocation of fluctuation maxima does not only exist, but that a variation in the degree of diffusedness of these maxima takes place. It was this observation which was thought to deserve a detailed study.

Technique.

The silica vessel for measuring fluorescence has been filled with cadmium in the manner described by Kapuściński [1]), it was then placed in an electric furnace which could be heated up to 850° *C*. (All the observations recorded in this paper have been performed at the tempera-

---

[1]) Kapuściński, Comptes Rendus Soc. Pol. de Phys. fasc. *VIII*, 1927.

[2]) Mrozowski has shown that in the case of fluorescence of mercury vapour the variation of Steubing's band depends upon the wave-length of the exciting light. It should be noted that by increasing the wave-length of the exciting light the dislocation of the long end of the band towards short waves occurs. On the basis of these observations Mrozowski states that each line excites different Steubing's band. (Mrozowski, Zs. f. Phys. *50*, 657, 1930).

ture of 650° C, corresponding to a pressure of about 100 mm of Hg for the cadmium vapour). As the fluorescence vessel did not possess a side-tube for pressure regulation, the determination of the minimum temperature in the vessel by means of a calibrated thermocouple was made use of for estimating the pressure in the apparatus. For this purpose the table given in Kapuściński's paper for the vapour pressure of cadmium has been used. The fluorescence of cadmium vapour has been investigated in a direction perpendicular to the beam of exciting light. The band investigated has been photographed by means of Hilger's quartz spectrograph (E 1, the average value of the dispersion between the limits of 2200—3000 Å being equal to 3,88 $\frac{Å}{mm}$), and using two spectrographs of Fuess (12 $\frac{Å}{mm}$ and ∞ 60 $\frac{Å}{mm}$).

Lumière „*Opta*" plates have been used because it has been stated from experimental evidence that this type of plates was the most sensitive for the region 2200—3000 Å.

The questions as to a suitable source of exciting light has been the most important experimental problem to solve in this investigation. Indeed, the small intensity of the band investigated did not allow to use strictly monochromatic light, as would be required for obtaining quite exact results; in consequence, only sparks consisting of the most intensive lines concentrated in certain regions of excitement have been used as the source of light.

Data on the wave-lengths of the most intensive groups of lines of the sparks chosen are given in table I. The groups which, during the excitation, played the most decisive part, are given in order of decreasing intensities.

Table I.

Spark	
Ag	2317—2507 Å
Zn	2558, 2801, 2502, 2771, 2419—2609 Å
Fe	2667—2748, 2327—2632 Å
Mn	2544—2949 (2933—2949, 2776—2712) Å
Cr	2654—3000 Å
Mg	2791—2803 Å

From the above table it is obvious that the sparks of: magnesium, manganese, and chromium excite the fluorescence with long wave radiations, while that of silver with the shortest ones.

The measurements of the wave-lengths of the fluctuation maxima for the band investigated were performed by making use of the microphotometric curve obtained on the photographs of the band by means of the self registering microphotometer of M o l l. The errors in the results obtained are of two kinds. On the one hand they are accidental errors connected with the imperfectness in the arrangement of the apparatus, etc.; on the other hand, they depend upon the special properties of the bands investigated. These are indeed characterized in some cases by an extreme diffusedness of the maxima which do not permit to determine their exact position of the latter. The data collected in table II. give an idea about the size of the errors of the first kind.

Here are given the wave-lengths of the fluctuation maxima determined by means of three different photographs taken with the same exciting light (*Fe* spark) and for the same pressure of saturated cadmium vapour in the vessel. The first and second columns of table II contain the

Table II.

	I	II	III	IV
1	3040,4 Å	3040,1 Å	3040,9 Å	3053 Å
2	2993,1 „	2993,1 „	2992,8 „	2992 „
3	2951,8 „	2951,6 „	2952,6 „	2954 „
4	2921,4 „	2920,5 „	2921,1 „	2923 „
5	2895,1 „	2895,1 „	2894.3 „	2896 „
6	2869,4 „	2869,4 „		2871 „
7	2848,0 „	2848,0 „		2849 „
8	2827,2 „	2827,9 „		2830 „
9	2808,9 „	2808,0 „		2812 „
10	2792,5 „	2792,5 „		2797 „
11	2774,3 „	2774,3 „		2783,5 „

numerical data calculated from two different photographs taken by means of the F u e s s spectrograph ($12 \frac{\text{Å}}{\text{mm}}$). In the third column are given

the photographs made with the Hilger spectrograph (3,88 $\frac{Å}{mm}$) and in the fourth. Kapuściński's data are quoted for comparison purposes.

It can be seen from table II. that the average error does not as a rule exceed $\pm$ 0.5 Å for the results obtained for the fluctuation maxima of Van der Lingen's band, when excited by the radiation from an iron spark. The wave-lengths of the fluctuation maxima for other bands, given in tables III and IV, are not as a rule as exact on account of the diffusedness of these maxima, in the case of some excitations. Besides it must be emphasised that they have been determined by means of single experiments, and can therefore only be considered as orientative ones. The errors relative to these measurements may extend in extreme cases to a few ångströms.

The change in diffusedness of Van der Lingen's band was clearly visible by direct examination of the photograph of the band and of the corresponding microphotometric curves. In order to suppress the subjective influence in estimating the degree of diffusedness for the fluctuation maxima, a procedure has been applied which can, however, be considered as only approximative, for characterising this phenomenon. By making use of some series of microphotometric curves obtained with the same enlarging power of the microphotometer and by analysing the photographs obtained with the same spectrograph, the degree of diffusedness of the fluctuation maximum may be expressed by calculating the ratio of half the width of this maximum to its height. The mean value of this ratio, calculated for all the maxima of the given band, may be called the degree of diffusedness of this band. According to this definition, in the extreme case of a perfectly sharp line, this value is equal to zero, and conversely for a perfectly continuous band, it becomes infinite. In all other cases, the values are contained between these two limits.

Experimental data.

1. In table III. are given the numerical data corresponding to the measured wave-lengths of the fluctuation maxima of Van der Lingen's bands, when excited by the radiation from different sparks. In the fourth column of this table *(Fe)* are given the average values of the numbers tabulated in the columns 1, 2, 3 of table II.

These data show in which manner the wave-lengths of the fluctua-

tion maxima depend upon the wave-lengths of the exciting light. A comparison with the data of table I leads to the conclusion that the long wave end of the band dislocates towards the short one by increasing the wave-length of the exciting light.

Table III.

	Ag	*Zn*	*Fe*	*Mn*	*Mg*
1	3047,8 Å	3045,6 Å	3040,6 Å	3025,2 Å	2978 Å
2	2998,5 „	2993,1 „	2993,3 „	2983,0 „	2935,1 „
3	2959,4 „	2956,8 „	2952,0 „	2942,4 „	2899,1 „
4	2928,2 „	2925,6 „	2921,0 „	2916,2 „	2887,0 „
5	2899,3 „	2896,4 „	2894,8 „	2889,7 „	2848,9 „
6	2873,5 „	2873,4 „	2869,4 „	2868,2 „	
7	2848,2 „	2851,8 „	2848,0 „	2848,9 „	
8	2827,2 „	2829,6 „	2827,6 „	2825,7 „	
9	2808,9 „	2812,9 „	2808,4 „	2808,0 „	
10	2791,7 „	2796,4 „	2792,5 „	2791,7 „	
11		2778,1 „	2774,3 „	2775,4 „	
12		2769,8 „	2759,6 „	2759,3 „	
13		2754,6 „			
14		2732,0 „			
15		2720,9 „			
16		2710,2 „			

Accordingly, as the ordinal numbers of the maxima of these bands increase, the corresponding wave-lengths differ progressively less and less from each other and beginning from the seventh maximum all the following ones appear to be approximately equal to one other. The only exception is observed with the zinc spark, for which such an agreement does not hold.

2. As mentioned above the degree of diffusedness of the maxima for Van der Lingen's band changes with the type of exciting light. It can be stated that the Van der Lingen's bands, when excited by radiation from silver, cobalt, iron, or zinc sparks, are well shaped and possess distinct maxima; on the contrary the maxima of intensity for the

bands excited by radiation from manganese, magnesium or chromium sparks are more or less diffused. It must be mentioned that no account was taken of photographs which had too much exposure. In figure 1 are given some positives of microphotograms of the most characteristic types of Van der Lingen's bands.

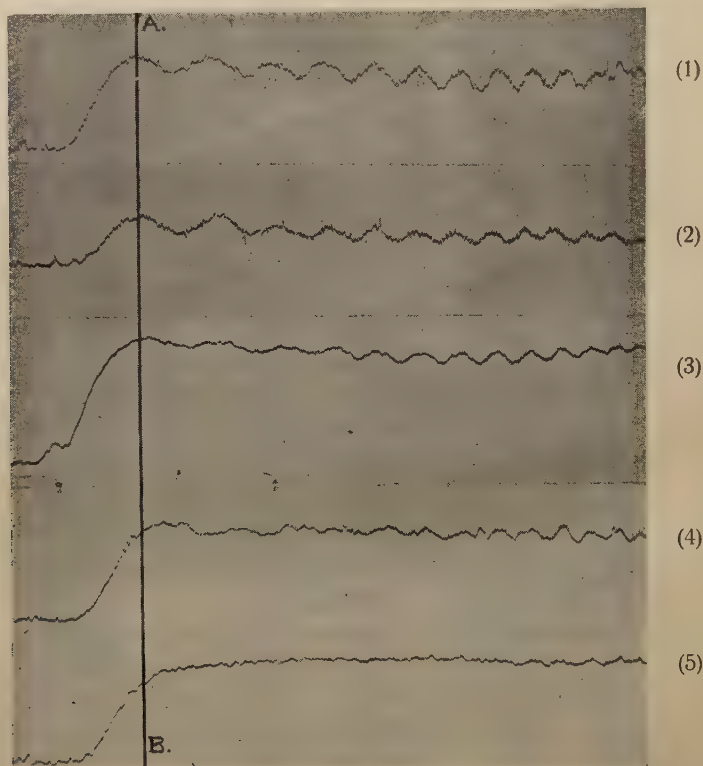


Fig. 1. The Van der Lingen's bands excited by radiation from: *Ag* (1), *Zn* (2), *Fe* (3), *Mn* (4), *Cr* (5) sparks.
The vertical line *AB* drawn on the figure 1 corresponds to the same wave length for all microphotometric curves.

The radiation from typical multi-linear sparks, such as that from cobalt and iron, excites a Van der Lingen's band characterised by distinct maxima; the magnesium's spark, however, which excites practically by its single line 2800 Å, produces an extremely diffused band. This fact leads to the conclusion that apart from the possible coincidence of some bands excited by different groups of lines having their maxima dislocated with respect to each other, there must exist a certain cause of diffu-

sedness for maxima due to certain excitations. The simplest assumption consists in supposing that the degree of diffusedness depends upon the wave-length of the exciting light. In the table IV, are given the values calculated for the degree of diffusedness for the Van der Lingen's fluctuation maxima; for the sake of comparison are also given the characteristics of the exciting radiation and the corresponding wave-lengths for the first maxima of Van der Lingen's bands.

Table IV.

Exciting spark	The most intensive groups of lines in the spark spectrum	The wave length of the first max.	The degree of diffusedness			
			band	max I	max V	max X
Ag	2317—2507 Å	3047,8 Å	1,6	2,5	1,1	1,1
Zn	2558, 2801, 2502, 2771, 2419—2609 Å	3045,6 „	2,4	3,3	1,8	2
Fe	2667—2748, 2327—2632 Å	3040,6 „	2,8	4,2	3	1,6
Mn	2544–2949 (2933–2949, 2776–2712) Å	3025,2 „	3,3	3,7	3,5	1,2
Mg	2791—2803 Å	2978 „	6,9	3,3	4	
Cr	2654—3050 Å	The band quite continuous	Very great			

The data given in table IV, seem to support the view that the degree of diffusedness of Van der Lingen's band depends upon the wave-length of the exciting light. On the basis of the above mentioned data one may conclude that the short wave radiation excites a Van der Lingen's band with distinct maxima, while the long waves give bands which are rather indistinct. The wholly continuous spectrum of Van der Lingen's band excited by radiation from a chromium spark is probably caused by the special coinciding of diffused bands which are dislocated with respect to each other. It may also be added that, if the degree of diffusedness of the band itself shows a regularity in its variation, the degree of diffusedness of each single maximum does not possess this regularity.

The above described dislocation of Van der Lingen's fluctuation bands is exactly analogous to that observed by Mrozowski in the case of the fluorescence of mercury vapour. Therefore Mrozowski's conclusion that interpretation of Kuhn for the fluctuation of Steu

bing's bands is not sufficient, seems to be applicable in the present case also. The dependance of the degree of diffusedness of Van der Lingen's band upon the wave-length of the exciting light may be considered as a new experimental fact which cannot be explained by Kuhn's interpretation. It seems therefore necessary to introduce a certain modification in this interpretation. Indeed, the scheme of potential curves, where the normal and excited states of a molecule are represented by single curves, is not sufficient to explain the existence of different bands, characterised by different degrees of diffusedness.

The modification which appears to be necessary to introduce in this interpretation is that the corresponding electronic states of molecules should be represented by a system of curves, instead of a single one.

The taking into consideration of the rotation in the various energy states of the mercury molecules has recently suggested to Mrozowski an interpretation [1]) of the facts observed in the investigation of Steubing's bands which seems to be applicable, without any supplementary assumption, to the phenomenon described in this paper.

Summary.

The Van der Lingen's band appearing in the fluorescence of cadmium vapour when excited by the radiation from *Ag*, *Fe*, *Mg*, *Cr* and *Mn* sparks has been investigated; the following observations have been described:

1. The limit of the long wave side and the first fluctuation maxima of the band depend upon the wave-length of the exciting radiation. They dislocate towards the shorter waves when the wave-length of the exciting light increases.

2. The degree of diffusedness of the maxima depends upon the type of excitement and increases with increasing wave-length of the exciting light.

I wish to express my gratitude to Professor Dr. St. Pieńkowski for his valuable help and advice during the course of this investigation.

Institute for Experimental Physics of the Warsaw University.

Received August 20-th, 1934.

---

[1]) Mrozowski, ZS. für Phys. *87*, 340, 1934.

T. Tucholski i A. Wołoszczuk.

Mikrospektrophotometrische Untersuchungen über die Absorptionsspektren von Oxyhemoglobin einiger Wirbeltiere.

Badania mikrospektrofotometryczne widm absorpcyjnych oksyhemoglobiny niektórych kręgowców.

Streszczenie.

F. Hoppe-Seyler[1]) zaobserwował, że widmo krwi jest widmem absorpcyjnem i wykazuje dwa pasma pomiędzy linjami Fraunhofera *D* i *E*, następnie J. L. Soret[2]) stwierdził, że bardzo rozcieńczone roztwory krwi wykazują jeszcze jedno pasmo absorpcyjne na pograniczu fioletu i ultrafioletu. Pasma te, dawane przez składnik krwi oksyhemoglobinę, oznaczono jako α, β i γ. Liczne obserwacje spektrograficzne oraz pomiary spektrofotometryczne, dokonane spektrofotometrami polaryzacyjnemi, wykazały, że widma oksyhemoglobiny różnych stworzeń są prawie identyczne. Z drugiej strony stwierdzono jednak różnorodność postaci kryształków hemoglobiny, różną odporność oksyhemoglobiny na działanie odczynników[3]) oraz przekonano się, że jedna z pochodnych oksyhemoglobiny (chlorhemoglobina Dalla-Volty[4]) daje widma absorpcyjne różne, w zależności od badanego gatunku krwi. K. Schumm[5]) zaobserwował, że położenie maximum absorpcji w pasmie γ oksyhemoglobiny końskiej jest inne niż u ludzkiej.

---

[1]) F. Hoppe-Seyler. Virchows Arch. f. pathol. Anatomie und Physiologie, *23*, 446, 1862.

[2]) J. L. Soret. C. R., *78*, 708, 1878; *97*, 1267, 1883.

[3]) Krüger. Ztschr. f. vergl. Physiologie, *2*, 254, 1925.

[4]) Dalla-Volta. Beitrage zur gerichtlichen Medizin, *7*, 154, 1930.

[5]) O. Schumm. Die spektrochemische Analyse natürl. organ. Farbstoffe, Jena, p. 63, 1927.

W pracy niniejszej zbadano widmo oksyhemoglobiny człowieka, świnki morskiej i żaby, stosując do pomiarów zaczernienia klisz mikrospektrofotometr Molla. Po opracowaniu metodyki, dającej wodne roztwory oksyhemoglobiny tej samej koncentracji, sfotografowano ich widma na spektrografie kwarcowym A. Steinheila. Dla uwydatnienia pasm α i β używano roztworów o stężeniu 1 : 100 (rys. 1), a dla pasma γ roztworów o stężeniu 0,15 : 100 (rys. 2). Z wykreślonych przez mikrospektrofotometr Molla krzywych zaczernienia klisz (rys. 3 i 4) wyznaczono położenia maximum absorpcji i względną zdolność absorpcyjną oksyhemoglobin w miejscach, odpowiadających maximum tych samych pasm. Wyniki pomiarów ujmuje tablica 1.

Pomiary wykazały, że istotnych różnic w położeniu maximów pasm absorpcyjnych niema; maxima te przypadają w tej samej długości fali. Pewne odchylenie wykazuje może pasmo β w żabiej oksyhemoglobinie. Najsilniejszą absorpcję wykazuje oksyhemoglobina żabia, a najmniejszą oksyhemoglobina świnki morskiej. Jeżeli przyjmiemy, że zdolność absorpcyjna jest proporcjonalna do wysokości maximum absorpcji na krzywej zaczernienia, to okaże się, że stosunek zdolności absorpcyjnej krwi świnki morskiej do zdolności absorpcyjnej krwi człowieka wynosi 0,88 a ten sam stosunek w przypadku żaby i człowieka wynosi 1,08.

Z kształtu krzywej absorpcji pasma β można wywnioskować (rys. 3) o istnieniu jeszcze jednego prążka, który oznaczymy przez β'. Ten prążek rozciąga się od 492 μμ do 519 μμ i maximum jego wypada na długości fali 510 μμ. Jest on prawdopodobnie jeszcze jednem pasmem absorpcyjnem oksyhemoglobiny.

Zakład Fizyki Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu Poznańskiego.

Lipiec, 1934.

Rękopis otrzymany dn. 24 sierpnia 1934

---

1. Die bisherigen mikroskopischen Untersuchungen von kristallinem Hämoglobin stellten fest, dass der Bau und die Gestalt der Kristalle desselben verschieden sind und von der Gattung des Tieres, aus dem es hergestellt wurde, abhängen [1]). Die Gestalt der Hämoglobinkristalle der-

[1]) Bokarius, Sudiebnaja Medicina, Charkow 1930, 582; Möllenhoff, Ztschr. f. Biologie, *79*, 93, 1923; Konmacher, Ztschr. f. Biologie, *77*, 175, 1930; Nicoletti, Archivo di antropologia criminale, *48*, 705, 1928.

selben Gattung ist fast gleich und ändert sich nur in sehr engen Grenzen [1], höchstwahrscheinlich in Abhängigkeit vom Alter [2]) und vom Geschlecht des untersuchten Individuums Ungleich ist auch die Widerstandsfähigkeit des Hämoglobins gegen die Wirkung von Säuren, Laugen [3]) und anderen Reagenzien. Diese Eigenschaft haben die Dalla-Volta'schen [4]) Untersuchungen besonders stark zum Vorschein gebracht. Dalla-Volta reduzierte mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumsulfid mit etwas Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorid Oxyhämoglobin auf Chlorhämoglobin und untersuchte nachher das Absorptionsspektrum der neuen Verbindung. Die Chlorhämoglobinspektren von Tieren verschiedener Gattung zeigten Verschiebungen der Absorptionsmaxima, verschiedene Absorptionsfähigkeiten, zuweilen auch, wie z. B. beim Meerschweinchen, ein völliges Fehlen der Absorptionsbande oder das Auftreten zweier Absorptionsmaxima zugleich [5]) in einer Bande. Die Untersuchungen von Schumm [6]) haben gezeigt, dass auch Unterschiede im Bau des Oxyhämoglobinabsorptionsspektrums bei Wirbeltieren vorhanden sein können. Er stellte fest, dass der Absorptionsstreifen γ, der an der Grenze des sichtbaren Violetts und des Ultravioletts liegt, beim Menschen ein Maximum zwischen 411—413 μμ (von p_H abhängig), im Oxyhämoglobinspektrum des Pferdes dagegen zwischen 408,9 — 411 μμ hat. Gewisse quantitative Unterschiede, die besonders deutlich bei Vögeln hervortreten, kann man mit dem Polarisationsspektrophotometer zeigen [7]). Aus diesen Gründen haben wir systematische Untersuchungen über den Bau des Oxyhämoglobinabsorptionsspektrums verschiedener Wirbeltiere mit Hilfe objektiver mikrospektrofotometrischer Messungen der Absorptionsspektren dieses Blutfarbstoffes vorgenommen.

In der nachstehenden Arbeit handelte es sich um:

1) die Ausarbeitung einer Methodik, auf deren Grund man wässerige Lösungen von vollkommen reinem Oxyhämoglobin in gleichen Konzentrationen erhalten konnte,

2) die Untersuchung der Absorptionsbanden α, β u. γ [8]) im Oxyhämoglobinspektrum einiger Wirbeltiere mit Hilfe des Registriermikrospektrophotometers.

---

1) Amantea, Lacchia Jg. *3*, 112, 1924.
2) Falco, Lacchia Jg. *4*, 275, 1925.
3) Krüger, Ztschr. f. vergl. Physiologie 2, 254, 1925.
4) Dalla-Volta, Beiträge zur gerichtlichen Medizin, *7*, 154, 1930.
5) Dalla-Volta, Archivo di antropologia criminale, *48*, 722, 1928.
6) O. Schumm, Die spektrochemische Analyse natürl. organ. Farbstoffe. Jena, 1927, S. 63.
7) Hdb. d. normal. und patholog. Physiologie, VI_1, 98, Berlin 1928.
8) Hdb. d. normal. und patholog. Physiologie, l. c., 92.

2. Das Blut wurde aus lebenden Wesen entnommen: vom Menschen, vom Meerschweinchen und vom Frosch. Es wurde vor dem Gerinnen mit zitronensaurem Natrium gewahrt, worauf die Blutkörperchen abzentrifugiert und dreimal mit 0,85% - iger *NaCl* - Lösung ausgewaschen wurden, von der sie ebenfalls durch Abzentrifugierung abgeschieden wurden. Die reinen, ausgewaschenen Blutkörperchen wurden mit 50 cm³ destilliertem Wasser hämolisiert, worauf die hämolisierte Flüssigkeit 24 Stunden lang gefror. Gewisse Eiweissteile und Erytrozitschatten fielen heraus und wurden abzentrifugiert, worauf die Oxyhämoglobinlösungen durch ein gehärtetes Filter abfiltriert wurden. Die vollkommen klaren Filtrate wurden mit Luftsauerstoff gesättigt. Eine weitere Tätigkeit bestand in Her-

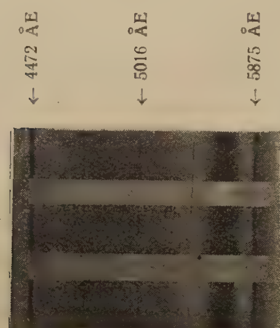


Fig. 1.

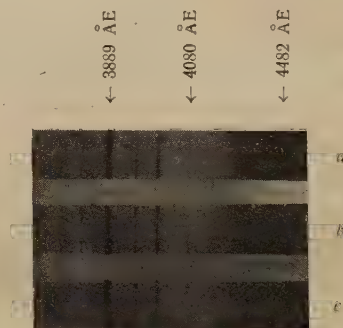


Fig. 2.

stellung gleicher Lösungskonzentrationen von 1 : 100. Die Konzentrationen wurden hergestellt, indem man aus der nach obiger Methode präparierten reinen Oxyhämoglobinlösung eine angenähert 1 : 90 konzentrierte Lösung herstellte, die dann nach genauer Bestimmung der Konzentration mit dem Autenrithschen Hämometer auf 1 : 100 ausgeglichen wurde. Die verbesserte Konzentration wurde nochmals mit dem König - Martensschen Polarisations-Spektrophotometer mit der Wellenlänge 542 μμ kontrolliert, worauf die nötigen Verbesserungen vorgenommen wurden. Aus dem in unserem Institut [1]) früher gesammelten Material war bekannt, dass das Menschenblut verschiedener Individuen keine wesentlichen Unterschiede in der Intensität der einzelnen Spektralteile zeigt und dass eine Änderung der Konzentration in der Fehlergrenze von ± 2,5% ebenfalls kein Erscheinen sichtbarer Veränderungen in der Intensität des Absorptionsspektrums verursacht. Diese Tatsachen liessen eine vollkommen si-

---

[1]) B. Czemplik, Dissertationsarbeit (nicht gedruckt).

ehere Bezeichnung der Konzentrationen der präparierten Oxyhämoglobin lösungen zu, mit Hilfe des erwähnten Hämometers und des Polarisationsspektrophotometers, die einen Individualfehler bis ± 2,5% zuliessen.

Die Aufnahmen der Absorptionsspektren wurden mittels eines Steinheilschen Quarzspektrographen mit zwei brechenden Prismen mit Linsen 4,5 cm Durchmesser und 85 cm Brennweite für D_1 des Natriums ausgeführt. In der Gegend von 570 μμ betrug die Dispersion des Spektrographen 17 ÅE, in der Gegend von 530 μμ — 12 ÅE und bei 405 μμ — 4 ÅE auf 1 mm des Spektrums. Der Spalt des Spektrographen war auf die Breite 0,05 mm eingestellt. Als Lichtquelle wurde eine Nernstlampe bei 0,35 Amp. Stromstärke verwandt. die stetig auf ± 0,002 Amp. genau kontrolliert wurde. Die Entfernung zwischen Spalt und Lampe betrug 25 cm. Die Oxyhämoglobinlösungen befanden sich vor dem Spalt in Gefässen mit genau parallelen 1 cm voneinander entfernten Quarzwänden. Die Aufnahmen wurden auf SSS Gevaertplatten ausgeführt. Um die Spektren mit ausgeprägten α und β — Bänden zu erhalten. wurden 1 : 100 konzentrierte Lösungen, dagegen bei der Bande 0,15 : 100 Lösungen benutzt. Im ersten Fall betrug die Belichtungszeit 3 Minuten, im zweiten 5 Minuten. Um die Ausführung von mikrospektrophotometrischen Messungen zu ermöglichen und zur Orientierung in den einzelnen Spektralteilen wurde auf jedes Absorptionsspektrum ein Heliumlinienspektrum aufgelegt. Der Schwärzungsgrad der Spektrogramme wurde mit dem Mollschen Mikrospektrophotometer untersucht, mit dem die Schwärzungskurven erhalten wurden [1]).

3. Die Resultate der Untersuchungen sind folgendermassen dargestellt: Fig. 1 und 2 stellt die einzelnen Absorptionsspektren dar: in Fig. 1 ist der Reihe nach das Spektrum des Oxyhämoglobin vom Menschen (a). dasjenige vom Meerschweinchen (b) und vom Frosch (c), das aus Lösungen von 1 : 100 mit Betonung der Banden α und β erhalten wurde, angeführt. In fig. 2 sind die Oxyhämoglobinspektren derselben Geschöpfe in ähnlicher Reihenfolge wie in Fig. 1, aber aus Konzentrationen von 0,15:100 mit Betonung der Bande γ angeführt. Fig. 3 und 4 stellt wieder die in Fig. 1 und 2 angegebenen Schwärzungskurven dar, die mit dem Mollschen Mikrospektrophotometer erhalten wurden. (Da diese Kurven die tatsächliche Verteilung der absorbierten Lichtenergie nicht wiederspiegeln und lediglich über den Schwärzungsgrad der, die mit dem Mollschen Mikrospektrophotometer erhalten wurden. (Da diese Kurven die tatsächli-

---

[1]) Wir danken hiermit herzlichst dem Leiter des Instituts für Experimentalphysik der Warschauer Universität Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für die Genehmigung zur Ausführung der mikrospektrophotometrischen Messungen.

che Verteilung der absorbierten Lichtenergie nicht wiederspiegeln und lediglich über den Schwärzungsgrad der Spektrogrammplatte Aufschluss geben, haben wir die Absicht, in Zukunft Messungen über die Energiever-

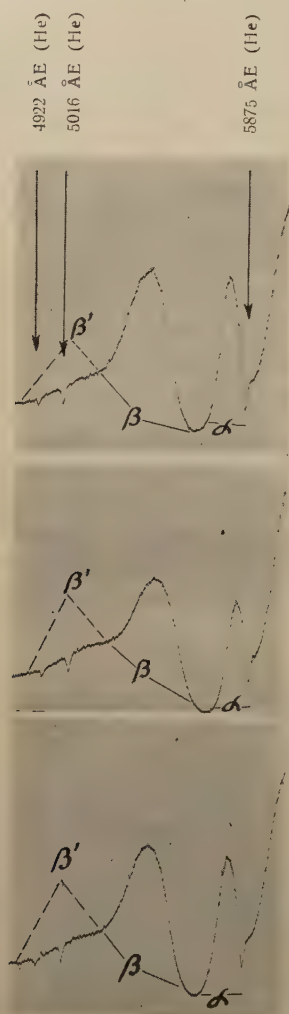


Fig. 3.

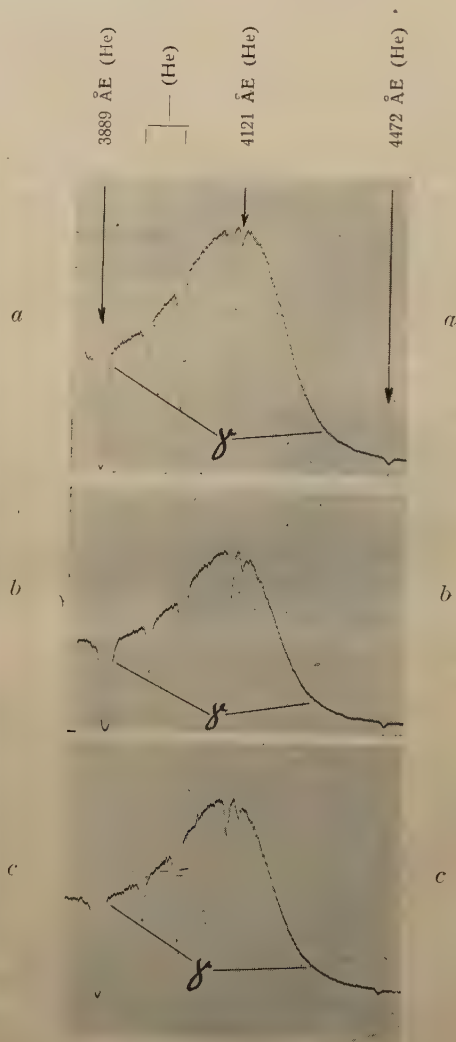


Fig. 4.

teilung in den Absorptionsspektren von Oxyhämoglobin vorzunehmen). Die numerischen Resultate der Lagemessungen der Maxima der Absorptionsbanden sind in Tabelle I angegeben. Als relativer Wert der Absorptionsfähigkeit wurde das Verhältnis der Höhe der Schwärzungskurve des be-

handelten Blutes zu menschlichem Blut, an den den Maxima der Banden α, β und γ entsprechenden Stellen angenommen. Sie sind als unbenante Zahlen angegeben, die Höhenwerte dagegen, (die Zahlen in Klammern) wurden in cm gemessen (in der Tafel sind sie unbenannt angeführt).

In den einzelnen Spektren lassen sich leicht gewisse quantitative Unterschiede bemerken, die auf die verschiedene Absorptionsfähigkeit des Oxyhämoglobins verschiedener Geschöpfe hinweisen und sich durch den verschieden starken Schwärzungsgrad der Platte äussern. Diese

Tabelle I.

Absorptionsbande	Absorptionsmaximum d. Oxyhämoglobin in μμ vom			Relatives Absorptionsvermögen des Oxyhämoglobins vom		
	Menschen	Meerschweinchen	Frosch	Menschen	Meerschweinchen	Frosch
α	575,3	575,3	575,3	1 (5,6)	0,83 (4,65)	1,00 (6,1)
β	534,3	534,3	534,3	1 (5,9)	0,90 (5,3)	1,08 (6,4)
γ	411,7	411,7	411,0	1 (6,7)	0,91 (6,1)	1,06 (7,1)
β'	509	509	511	1 (3,0)	1,0 (3,0)	0,90 (2,7)

individuellen Beobachtungen werden durch die mikrospektrophotometrischen Messungen bestätigt. Aus den in der Tafel angegebenen Zahlen geht hervor, dass das Oxyhämoglobin des Meerschweinchens schwächer absorbiert als das menschliche, dasjenige des Frosches dagegen eine grössere Absorptionsfähigkeit hat. In Durchschnittszahlen werden diese Verhältnisse angenähert folgende sein: das Verhältnis der Absorptionsfähigkeit des menschlichen Oxyhämoglobins zum des Meerschweinchens wie 1 : 0,88 und das des menschlichen zu dem des Frosches wie 1 : 1,08. Es muss betont werden, dass diese Verhältnisse in den einzelnen Absorptionsbanden nicht vollkommen identisch sind.

Die Schwärzungskurven zeigen, dass der Bau der Absorptionsbanden der einzelnen Oxyhämoglobine vollkommen gleich ist. Diese Tatsache geht aus der vollkommen gleichen Krümmung der Schwärzungskurven hervor, die zeigen, dass die Absorptionsmaxima an den gleichen Stellen gelegen sind und zwar: für die Bande α bei 575,3 μμ, für die Bande β bei

534,3 $\mu\mu$ und für γ bei 411,7 $\mu\mu$. Eine gewisse Ausnahme bildet vielleicht die Bande γ des Oxyhämoglobins des Frosches, die das Maximum bei 411,0 $\mu\mu$ ergibt, es ist aber nicht ausgeschlossen, dass hier ein Experimentierfehler diese Verschiebung verursacht. Die angegebene Untersuchung hat noch eine interessante Einzelheit gezeigt. Die Krümmung der Kurve vom Violett der Bande β aus zeigt zwei verschiedene Neigungen: eine steil abfallende und eine andere von mässigerem Gefälle. Weiter kann in diesem mässigeren Gefälle ein unmerkliches Maximum beobachtet werden. Der mässige Teil des Gefälles (in Fig. 3 mit bezeichnet) bildet wahrscheinlich noch eine Absorptionsbande. Diese erstreckt sich von etwa 492 $\mu\mu$ bis 519 $\mu\mu$ und hat das Maximum in der Gegend von 510 $\mu\mu$ (509 und 511 $\mu\mu$).

4. Fasst man die Resultate der beschriebenen Untersuchungen zusammen, so kann gesagt werden, dass:

1. Die Oxyhämoglobinabsorptionsspektren vom Menschen, vom Meerschweinchen und vom Frosch eine identische Struktur aufweisen. Die Absorptionsmaxima der Banden α, β und γ sind an den gleichen Stellen gelegen.

2. Es konnte beobachtet werden, dass neben der Absorptionsbande β, noch eine andere Bande β' vorhanden ist, die sich sehr schwach zwischen den Grenzen von etwa 492—519 $\mu\mu$ mit dem Maximum bei 510 $\mu\mu$ bemerkbar macht.

3. Die mikrospektrophotometrischen Messungen zeigen, dass die Absorptionsfähigkeit von Oxyhämoglobin, das von verschiedenen Wesen stammt, in wässerigen Lösungen von gleicher Konzentration verschieden ist. Daraus könnte man bestimmte Schlüsse über die Struktur des Oxyhämoglobins selber ziehen, aber dazu reicht der von uns gesammelte Stoff noch nicht aus.

Indem wir schliessen, sprechen wir Herrn Prof. S. Kalandyk für seine wertvollen Ratschläge und Herrn Prof. I. Suszko für die überlasung eines Quarzspektrographen unseren herzlichen Dank aus.

Physikalisches Institut der Medizinischen Fakultät der Universität Poznań.

Eingegangen am 24. August 1934.

M. Jeżewski i M. Męsowicz.

Über die Leitfähigkeit des para-Azoxyanisols
(Vorläufige Mitteilung)

O przewodnictwie paraazoksyanizolu.

(Komunikat tymczasowy).

Streszczenie.

Przewodnictwo ciał należących do klasy t. zw. ciekłych kryształów oraz wpływ na nie rozmaitych czynników, są to rzeczy jeszcze mało zbadane. Autorowie mając na celu dokładne zbadanie tych kwestyj zaczęli od opracowania metod i aparatury pozwalających mierzyć tak dla prądu stałego jak i zmiennego przewodnictwo dielektryków w odpowiednio wysokich temperaturach, podczas czego mogą być one jednocześnie poddawane działaniu pola magnetycznego lub elektrycznego o różnem natężeniu. Następnie zbadali przewodnictwo p-azoksyanizolu, jednego z typowych ciał posiadających fazę nematyczną, zależność przewodnictwa od czasu, wpływ na nie pola elektrycznego i magnetycznego, wreszcie wpływ jednoczesnego magnetycznego i elektrycznego pola. Wysnuwanie wniosków z doświadczeń odkładają do czasu wykonania pomiarów w innych jeszcze temperaturach oraz zbadania innych ciekłych kryształów.

Zakład Fizyki Akademji Górniczej.

Rękopis otrzymany dn. 30 sierpnia 1934.

---

§ 1. Wie bekannt, zeigen mesomorphe Körper in nematischer Phase gewisse Eigenschaften, wodurch sich dieselben prinzipiell von den amorphen Körper unterscheiden. Das ist vor allem die optische und elektri-

sche Anisotropie, welche die nematischen Flüssigkeiten aufweisen und zwar ohne jede Einwirkung irgendwelcher anisotropen Ursachen. Infolge starker diamagnetischer und dielektrischer Anisotropie der Moleküle zeigen die erwähnten Körper eine merkwürdige Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von dem magnetischen und elektrischen Felde. Unter anderen ist auch die Leitfähigkeit von diesen Faktoren abhängig. Die ersten Studien über die Leitfähigkeit der Körper in nematischer Phase sind von The Svedberg ausgeführt worden [1]). Aber unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete sind noch sehr mangelhaft. Deshalb haben wir gründliche Studien über dieses Thema vorgenommen. Die typischen Körper untersuchter Klasse, wie z. B. p-Azoxyanisol, oder p-Azoxyphenetol, sind Isolatoren und als solche sollen sie alle Eigenschaften, die andere flüssige Dielektrika zeigen, besitzen. Wenn man an die Elektroden, die in einem Dielektrikum eingebettet sind, eine konstante Spannung anlegt, fliesst ein Strom, der allmählich abnimmt und erst nach gewisser Zeit wird ein stationärer Zustand erreicht. Das ist die charakteristische Eigenschaft der dielektrischen Flüssigkeiten. Wir haben zuerst p-Azoxyanisol in dieser Hinsicht untersucht. Die Versuche wurden in sehr einfacher Weise ausgeführt. p-Azoxyanisol befand sich in einem prismatischen Messinggefäss mit einer Messingplatte in der Mitte. Das Gefäss und die innere Platte bilden zwei Elektroden, die in Serie mit einer Akkumulatorenbatterie und Galvanometer geschaltet wurden. Parallel zum Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske (Empfindlichkeit $2{,}2 \times 10^{-10}$ Amp. pro Skalenteil) wurde ein Kurbelnebenwiderstand geschaltet, so dass die Empfindlichkeit des Galvanometers in breiten Grenzen (von $2{,}2 \times 10^{-10}$ bis $2{,}2 \times 10^{-6}$ Amp. pro Skalenteil) geändert werden konnte. Das Gefäss war im Thermostat mit automatischer Regulierung der Temperatur untergebracht. Man muss auf die Konstanz der Temperatur besonderen Wert legen, da die Leitfähigkeit des p-Azoxyanisols stark von der Temperatur abhängig ist. In unserer Anordnung überstiegen die Schwankungen der Temperatur nicht 0,1 Grad. Die Temperatur im Gefäss wurde mit einem Thermoelement bestimmt, dessen elektromotorische Kraft mittels Kompensator von Hartmann & Braun und dem Weston'schen Normalelement gemessen wurde. Das Gefäss mit dem zweckmässig angepassten Thermostat ist zwischen den Polen eines Edelmann'schen Elektromagneten untergebracht, der bei dem unentbehrlich grossen Abstand der Pole ein magnetisches Feld bis 4000 Gauss geben kann.

Nachdem das Funktionieren der ganzen Apparatur tadellos war, wurde das Gefäss mit p-Azoxyanisol gefüllt. Nach Erlangen einer genug

[1]) The Svedberg. Ann. der Physik, *44*, 1121, 1914.

hoher, konstanter Temperatur (121°*C)* wurde der Kreis geschlossen. Der Galvanometer zeigte einen grossen Ausschlag, der allmählich abnahm. Die Leitfähigkeit nahm also auch ab. Die Abnahme dauerte eine ziemlich geraume Zeit. Der stationäre Zustand stellte sich ungefähr nach mehreren Stunden ein. Die Leitfähigkeit der verschiedenen Proben des p-Azoxyanisols im stationären Zustand (p-Azoxyanisol von Kahlbaum wurde mehrere Male von Benzol „pro analysi" auskristallisiert) schwankte in ziemlich breiten Grenzen, je nach kleinerer oder grösserer Reinheit der Probe.

Das magnetische Feld hat immer im nicht stationären wie auch im stationären Zustand einen Einfluss auf die Leitfähigkeit ausgeübt. Der Einfluss ist von der Richtung des magnetischen Feldes relativ zu dem elektrischen Feld abhängig. Das longitudinale Feld (senkrecht zur Oberfläche der Elektroden) vergrössert die Leitfähigkeit. Bei zunehmendem Winkel zwischen magnetischem und elektrischem Felde nimmt der Einfluss ab. Im transversalen Felde (parallel zur Oberfläche der Elektroden) beobachtet man eine kleine Abnahme der Leitfähigkeit. Der Einfluss des magnetischen Feldes auf die Leitfähigkeit ist in hohem Grade von der angelegten Spannung abhängig. Für die Spannung von 2 Volt haben wir z. B. folgende Ergebnisse erhalten: das Absinken des Widerstandes beim Einschalten des longitudinalen magnetischen Feldes beträgt ca 20%. Die Zunahme des Widerstandes im transversalen Felde beträgt ca 3%. Für die Spannung von 198 Volt stellen sich die Verhältnisse ganz anders vor. In unseren Fehlergrenzen haben wir keine Abnahme des Widerstandes im longitudinalen Felde beobachtet. Im transversalen Felde haben wir eine verhältnissmässig grosse Zunahme des Widerstandes bekommen, die 7,5% beträgt, sie ist also zweimal grösser als bei niedriger Spannung.

§ 2. Wir haben auch die Messungen der Leitfähigkeit des p-Azoxyanisols für Wechselstrom ausgeführt. Die Messungen waren mit der hiezu entsprechend angepassten Resonanzmethode ausgeführt. Es ist bekannt, dass ein parallel zum Kondensator im Resonanzkreis eingeschalteter Widerstand die Dämpfung des Kreises vergrössert. Die Höhe der Resonanzkurve beim Einschalten des Widerstandes ist von dessen Grösse abhängig. Man kann den Resonanzkreis mit bekannten Widerständen kalibrieren und dann unmittelbar aus der Höhe der Resonanzkurve auf die Grösse des parallel geschalteten Widerstandes einen Schluss ziehen. Die untersuchte Substanz hat einen grossen Widerstand, und man muss den Resonanzkreis in solcher Weise bauen, dass derselbe für solch grosse Widerstände genug empfindlich wäre. Das ist aber nur dann möglich, wenn man eine genug grosse Impedanz im Resonanzkreise wählt. Man muss deshalb natürlich mit entsprechend langer Welle arbeiten. In unserer Anordnung war der Resonanzkreis in folgender Weise gebaut: eine Spule

von 300 Windungen ist in Serie mit einem veränderlichen Drehkondensator von Spindler & Hoyer (Kapazität 100—300 μμ F) geschaltet. Der Kreis war mit der Wellenlänge 3300 m in Resonanz. Parallel zum veränderlichen Kondensator wurde eine sehr kleine Kapazität in Serie mit einem Kuprit-Element geschaltet. Gleichgerichteter Strom floss durch einen Edelmannschen Saitengalvanometer und durch einen in Serie geschalteten grossen Siemensschen Spiegelgalvanometer. Man konnte die Kapazität des Drehkodensators mittels einer Kurbel und einer entsprechenden Übertragung aus der Entfernung von etwa 2 m ändern. Der Saitengalvanometer diente zur schnellen Einstellung des Kreises auf Resonanz, der Spiegelgalvanometer dagegen zum Vergleich der Stromintensitäten bei der Resonanz. Der Resonanzkreis konnte in der Weise kalibriert werden, dass man aus dem Ausschlag des Galvanometers bei der Resonanz nach der Kalibrierungskurve sofort die Grösse des parallel geschalteten Widerstandes ablesen konnte. Zur Kalibrierung dienten Radiowiderstände, die aus einer leitenden Schicht auf Porzellanröhrchen gebildet sind. Solche Widerstände zeigen keinen Skin-Effekt und haben so kleine Induktivität, dass sie vernachlässigt werden kann. Die Widerstände wurden mit Gleichstrom gemessen. Zwar ist die Grösse so gebauter Widerstände von der Temperatur abhängig, jedoch ist die Konstanz der Zimmertemperatur in diesem Fall hinreichend.

Der Sender wurde mit der Dreielektrodenröhre gesteuert. Die Anodenspannung wurde von einer kleinen Klingelfussschen Akkumulatorenbatterie geliefert. Trotz der grossen Konstanz der Heiz- und Anodenspannung änderte sich langsam die Amplitude des Wechselstromes. Um die Kalibrierungskurve auch weiterhin geltend zu erhalten, muss man von Zeit zu Zeit die Koppelung der Kreise so korrigieren, dass der Resonanpunkt ohne parallel geschalteten Widerstand in derselben Höhe zu liegen kommt.

Man konnte in den Resonanzkreis eine Akkumulatorenbatterie oder einen Manganinwiderstand von gleicher Impedanz einschalten. Man konnte also eine konstante Spannung an die Elektroden anlegen und gleichzeitig den Widerstand zwischen Elektroden für den Wechselstrom messen. Das Gefäss befand sich zwischen den Polen des Elektromagneten. In solcher Weise konnten wir mit Wechselstrom den Widerstand der untersuchten Körper im elektrischen oder im magnetischen Felde oder im gleichzeitigen elektrischen und magnetischen Felde messen.

Aus zahlreichen Messungen ergibt sich, dass der Widerstand für Gleichstrom im stationären Fall grösser ist als für Wechselstrom. Der Widerstand für Wechselstrom zeigt keine zeitliche Abhängigkeit. Das konstante elektrische Feld ruft eine Abnahme der Leitfähigkeit für Wechsel-

strom hervor. Die Kurve, die dieses Absinken in Abhängigkeit von der Zeit darstellt, ist der Kurve der zeitlichen Abhängigkeit der Leitfähigkeit für Gleichstrom ähnlich. Die Abnahme der Leitfähigkeit für Wechselstrom ist von der Grösse der angelegten konstanten Spannung abhängig. Für hohe Spannungen ist die Abnahme vielmal grösser als bei niedrigen Spannungen. Nach Ausschalten des konstanten elektrischen Feldes kehrte der Widerstand langsam zu dem früheren Wert zurück. Die Zeit, die dafür nötig ist, ist von der Ordnung einiger Stunden.

Das longitudinale magnetische Feld ruft eine Zunahme der Leitfähigkeit für Wechselstrom hervor. Sie beträgt im Felde von 4000 Gauss 30%. Im transversalen Feld beobachtet man eine sehr kleine, fast unmessbare Abnahme der Leitfähigkeit.

Die Verhältnisse ändern sich aber, wenn man gleizeitig ein stationäres elektrisches Feld einschaltet. Bei Zunahme des elektrischen Feldes nimmt der Einfluss des longitudinalen magnetischen Feldes ab. Der Einfluss des transversalen magnetischen Feldes nimmt dagegen zu. Die folgende Tabelle gibt ein Beispiel der Änderung des Einflusses des magnetischen Feldes auf die Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der konstanten Spannung zwischen den Elektroden.

Die konstante Spannung zwischen den Elektroden in Volt.	Die Zunahme der Leifähigkeit im longitudinalen magnetischen Felde von 4000 Gauss.	Die Abnahme der Leitfähigkeit im transversalen magnetischen Felde von 4000 Gauss.
0	30%	0
2	28,5%	0
195	0	13%

Die Messungen, die bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen flüssigen Kristallen ausgeführt werden sollen, sind noch nicht beendet. Deshalb wollen wir von Schlussfolgerungen Abstand nehmen. Wir können aber schon jetzt bemerken, dass die bisherigen Beobachtungen, die aus der Dielektrizitätskonstantenmessungen des einen von uns gezogenen Schlüsse über dielektrische und diamagnetische Anisotropie und über Existenz eines elektrischen Momentes der Moleküle [1]) bestätigen.

Physikalisches Institut der Bergakademie, Kraków.

Eingegangen am 30 August 1934.

---

1) M. Jeżewski, C. R. Soc. Pol. de Phys., *IV*, 157, 1929.

Henryk Niewodniczański.

The transverse Zeeman effect of the „forbidden" *Pb I* line λ 4618; an experimental proof of the existence of magnetic dipole radiation[1].

Poprzeczny efekt Zeemana linji „wzbronionej" Pb I λ 4618; dowód doświadczalny istnienia promieniowania dipolowego magnetycznego.

Streszczenie.

Zbadano efekt Zeemana linji „wzbronionej" *Pb I* λ 4618 ($6s^2\,6p^2\,{}^3P_1 - 6s^2\,6p^2\,{}^1S_0$) i znaleziono przytem, że linja ta, której budowa nadsubtelna praktycznie sprowadza się do dwóch zlanych ze sobą prążków o łącznem natężeniu wynoszącem 77,3% natężenia całej linji, w poprzecznem polu magnetycznem rozszczepia się na tryplet o nieprzesuniętej składowej σ i dwóch przesuniętych składowych π. W ten sposób potwierdzono przewidywania teoretyczne, że linję tę przypisać należy promieniowaniu dipolowemu magnetycznemu. W doświadczeniach tych stwierdzono zarazem po raz pierwszy istnienie promieniowania dipolowego magnetycznego.

Zakład Fizyki I Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie.

Rękopis otrzymany dn. 1 września 1934.

---

1) A short account of these experiments has been published in C. R., *198*, 2159, 1934.

Introduction.

The autor has recently reported [1]) the appearence of 4 „forbidden" *Pb I* lines under the excitation by high-frequency electric discharges in a mixture of lead vapour with some inert gases. All these lines correspond to the transitions between metastable energy states of neutral lead atom belonging to the same electron configuration $6s^2\,6p^2$. Such transitions are not allowed for the normal electric dipole radiation by the Laporte selection rule. As in these experiments there was no electric field, external or intermolecular, sufficiently intensive to excite the perturbed electric dipole radiation, the nature of the observed „forbidden" lines had to be necessarily attributed to the electric quadrupole and magnetic dipole radiations.

One of these lines *viz.* λ 4618 ($^3P_1 - {}^1S_0$) is forbidden for the electric quadrupole radiation as violating the selection rule for the quantum number J for this radiation because in the corresponding transition $J_1 + J_2 < 2$. According to the selection rules for the magnetic dipole radiation given by Brinkman [2]) ($\Delta n = 0$, $\Delta L = 0$, $\Delta S = 0$, $\Delta J = \pm 1$) the transition $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ is also forbidden for this kind of radiation. Blaton [3]) and the author have suggested that the probability of this transition in *Pb* atom has a finite value for the magnetic dipole radiation. In conformity with this view the „forbidden" *Pb I* line λ 4618 is to be attributed to the pure magnetic dipole radiation.

This interpretation was subsequently supported by the results of detailed theoretical investigations of Blaton [4]), who gave more general selection rules for the magnetic dipole radiation and evaluated the intensities of the magnetic dipole lines for the transitions $^1S_0 \rightarrow {}^3P_1$ and $^1D_2 \rightarrow {}^3P_{1,2}$ for the s^2p^2 configuration, and by Condon [5]), who considered the similar transitions in *C I, N II* and *O III*.

With the view of confirming experimentally the above interpretation of the *Pb I* line λ 4618 the transverse Zeeman effect of this line was investigated.

---

[1]) H. Niewodniczański, Phys. Rev., *44*, 854, 1933; Acta Phys. Pol., *2*, 375, 1934.

[2]) H. C. Brinkman, Dissertation, Utrecht, 1932; see also the general report of A. Rubinowicz and J. Blaton, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, *11*, 190, 1932.

[3]) J. Blaton and H. Niewodniczański, Phys. Rev., *45*, 64, 1934.

[4]) J. Blaton, ZS. f. Phys., *89*, 155, 1934.

[5]) E. U. Condon, Astrophys. Journ, *79*, 217, 1934.

There exists a complete analogy between the radiation field in the magnetic dipole radiation and that in the electric dipole radiation if in the former **H** is replaced by **E** and **E** by $-$**H**, **E** and **H** denoting the electric and magnetic vectors respectively. For both these kinds of radiation the selection rule for the magnetic quantum number m is the same: $\Delta m = 0$ or ± 1. The polarization rules of the Zeeman effect components are on the contrary for the magnetic dipole radiation quite different from those for the electric dipole radiation. In the longitudinal magnetic field the circularly polarized Zeeman components exhibit no difference for both kinds of dipole radiation. However, in the transverse Zeeman effect of a magnetic dipole line π-components arise from $\Delta m = \pm 1$ transitions and σ-components from $\Delta m = 0$ transitions, contrarily to the polarization rules for the normal dipole radiation.

The examination of the transverse Zeeman effect of a spectral line can thus reveal the nature of this line.

Experimental

A vertical quartz tube about 2 cm in diameter containing some pure lead was used. This tube was connected through a liquid air trap with pumps and an arrangement permitting to introduce into the tube the measured quantities of argon. The tube was surrounded by an electric furnace made of a quartz tube with nichrome wire windings. The central part of this furnace, containing the inner quartz tube, was placed between the poles of a small Du Bois' electromagnet. In this part the electric furnace was provided with a side window of fused quartz sufficiently small to secure uniform magnetic field in the observed part of the inner tube. The most suitable temperature of the lead vapour in these experiments was 750°—800 C. The pole pieces of the electromagnet were surrounded by two flat cylindrical copper boxes cooled by circulating water in order to protect the electromagnet from the strongly heated furnace.

The inner tube was provided with external ring electrodes of platinum wire. Maintained high-frequency electric discharges were excited in the same tube in the mixture of lead vapour with some argon. The frequency of these discharges was about 5.10^7 sec^{-1}. The intensity of the radiation in high-frequency discharges produced in a magnetic field considerably varies with the strength of the field and with the density of gas or vapour. To obtain the greatest possible general intensity of the radiation the suitable field intensity, temperature of lead vapour and density of argon were found empirically. However, the corresponding density of argon admitted

to the lead vapour was not the most convenient for the excitation of the „forbidden" *Pb I* lines.

The optical system used to obtain the transverse Zeeman patterns of the line λ 4618 is shown diagramatically in fig. 1. A beam of light from the inner quartz tube *T* made slightly convergent by the lens L_1 passes the polarising prism *P* on the Perot-Fabry etalon *P.-F.* The etalon consisted of a 10,2 mm thick quartz plate silvered on both sides. It was a part of a Gehrcke-Lau „Multiplexinterferometer" made by Messrs. B. Halle Nachfolger, Berlin-Steglitz. A second achromatic lens L_2 gave a sharp interference ring system in the plane of the slit *S* of a large glas prism spectrograph of R. Fuess. The patterns of π and σ-components of the Zeeman effect in the transverse magnetic field were photographed succesively.

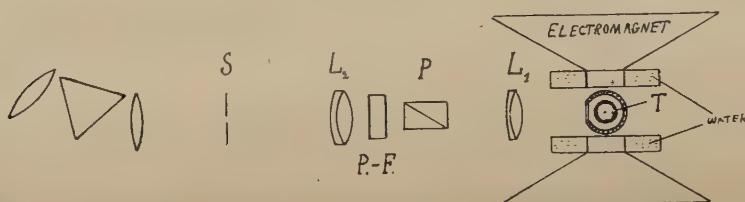


Fig. 1.

Results and their interpretation.

Before the interpretation of Zeeman patterns of a spectral line in weak magnetic fields may be attempted. the hyperfine structure of this line should be discussed.

The hyperfine structure of the *Pb I* line λ 4618 can be predicted from the separation of the atomic energy states $6s^2\,6p^2\,{}^1S_0$ and $6s^2\,6p^2\,{}^3P_1$, due to the isotope effect as well as to the nuclear moments of odd isotopes. known from the investigations of Kopfermann [1]) and of Schüler and Jones [2]). Only 3 of 8 known *Pb* isotopes are of the considerable relative abundance; these are two even isotopes 208 (relative abundance 49,55%) and 206 (27,75%) and one odd isotope 207 (20.20%) [3]). The se-

[1]) H. Kopfermann, ZS. f. Phys., *75*, 363, 1932.

[2]) H. Schüler and E. G. Jones, ZS. f. Phys., *75*, 565, 1932; given also in the general report of U. Kallmann and H. Schüler, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, *11*, 170, 1932.

[3]) See the latest table of isotopes: J. Mattauch, Phys. ZS., *35*, 613, 1934.

paration of hyperfine structure energy levels of the state $^1S_0$ belonging to *Pb* isotopes 208 and 206 is 0,072 cm^{-1} and that of the state $^3P_1$ is 0,085 cm^{-1}. Hence the separation of the hyperfine structure components of the line λ 4618 belonging to these two even isotopes must be only 0,013 cm^{-1}. The half of the D o p p l e r „half-width" of every one component of the *Pb* line λ 4618 emitted in the temperature of 800° *C* is about 0,0175 cm^{-1}, therefore both these even isotope components must combine together forming one common component of the relative intensity 77,30% and the half of the D o p p l e r „half-width" of about 0,024 cm^{-1}. The odd *Pb* isotope 207 possessing the nuclear momentum ½ contribute to the line λ 4618 two components of the separation 0,117 cm^{-1} and of the relative intesities 2:1, i. e. 13,47% and 6,73% of the whole intensity of this line.

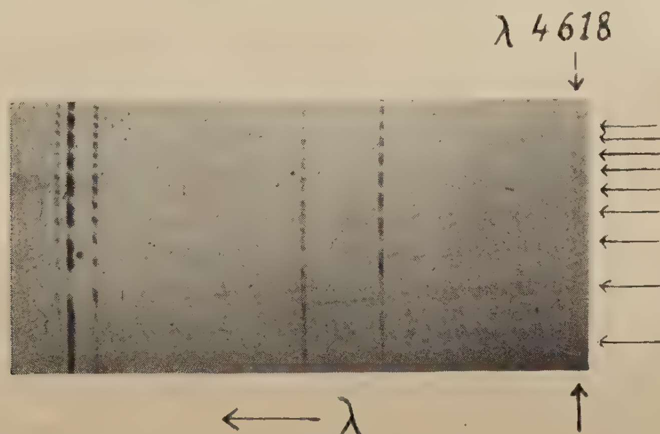


Fig. 2.

As it was impossible to keep the apparatus sufficiently stable and the temperature variations sufficiently small at longer exposures, tolerably sharp photographs were only obtained from exposures not exceeding 7—8 hours. The Z e e m a n patterns of the „forbidden" line λ 4618 on these photographs were very weak. Therefore only the joined hyperfine structure pattern of this line belonging to *Pb* isotopes 208 and 206 came into account in these investigations.

In a transverse magnetic field the *Pb I* line λ 4618 may be expected to split into a triplet with the separation of 1,5 L o r e n t z units as the measured value of *g*-factor of the *Pb I* $6s^2\, 6s^2\, {}^3P_1$ energy state is 1,501 [1]). On the photographs the single undisplaced σ-component and two symetri-

[1]) E. B a c k, ZS. f. Phys., *43*, 309, 1927.

cally dislocated π -components of this line are clearly seen in complete agreement with the theory of the Zeeman effect for the magnetic dipole radiation.

The weak Zeeman patterns of the line λ 4618 are well seen on plates in reflected light on a dark background. However, it is hardly possible to obtain good reproductions of these patterns. Fig. 2 represents a part of the spectrum with σ-components, the strength of the magnetic field being about 1400 gauss. In this field the separation of π-components of the line λ 4618 is about 0,099 cm^{-1}, the resulting „half-width" of its components being (as mentioned above) about 0,048 cm^{-1} and the breadth of the non overlapping region of the spectrum for this wave length about 0,317 cm^{-1}. In fig. 2 the symmetrically displaced σ-components of normal electric dipole *Pb I* lines and the undisplaced single patterns of the σ-component of the „forbidden" line λ 4618 (indicated by arrows) may be seen.

In this way the above interpretation of the nature of the „forbidden" *Pb I* line λ 4618 as a magnetic dipole line has been confirmed. At the same time *these observations furnish the first experimental evidence for the existence of the magnetic dipole radiation.*

The writer's thanks are due to the Directors of the Physical Laboratories of Wilno University Professor W. Dziewulski and Professor J. Patkowski for their helpful interest to this work.

Physical Laboratory, Stefan Batory University, Wilno (Poland).

Received September 1-st, 1934.

Constantin Zakrzewski.

Der elektrische Kerr-Effekt in Nitroverbindungen.

(Vorläufige Mitteilung).

Unter allen Körpern, welche bis jetzt auf den elektrischen Kerr-Effekt untersucht worden sind, besitzen das Nitrobenzol und das Nitrotoluol den grössten Wert der Kerrkonstante. Es wurde die Meinung ausgesprochen [1]), dass diese Eigentümlichkeit mit der Anwesenheit der NO_2-Gruppe in dem Molekül dieser Körper verbunden ist. Diese Gruppe soll die Anisotropie des Moleküls vergrössern und dadurch den grossen Kerr-Effekt hervorrufen. Wenn diese Annahme der Wirklichkeit entspricht, könnte man vermuten, dass auch in den anderen organischen Verbindungen, welche die NO_2-Gruppe enthalten, die Kerrkonstante der Grössenordnung nach dieselbe ist, wie in den zwei obengenannten Körpern.

Es liegt bis jetzt keine diesbezügliche Untersuchung vor, was wahrscheinlich seinen Grund in dem Umstande findet, dass die Mehrzahl der Nitroverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur als Kristalle auftreten und die Untersuchung des Kerr-Effektes in höheren Temperaturen mit manchen Schwierigkeiten verbunden ist. Die Aufgabe wird erleichtert, wenn man statt reiner Substanzen deren Lösungen in einem nahezu indifferentem Lösungsmittel untersucht. Zwar kann man aus einer solchen Untersuchung nicht den absoluten Betrag der Kerrkonstante der gelösten Substanz erhalten, da wir nicht die Regel besitzen, welche die Kerrkonstante des gelösten Körpers aus dem Effekte der Lösung und des Lösungsmittels auszurechnen gestattet. Jedenfalls kann man aus dem Vergleich der erhaltenen Resultate mit der Grösse des Kerr-Effektes in der Lösung des Nitrobenzols oder des Nitrotoluols in demselben Lösungsmittel die erste Orientierung in dem untersuchten Gebiete erhalten. Deshalb habe ich einen solchen Vergleich für manche Verbindungen vorgenommen.

---

[1]) G. Szivessy, Handb. d. Phys. *XXI*, S. 768.

Die von mir gebrauchte Kerrzelle wurde nach dem Muster der Zelle gebaut, welche B e r g h o l m [1]) in seiner Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Grösse des Kerr-Effektes verwendete. Die Konstruktion der Zelle geht aus der beistehenden Figur 1 hervor, welche den Längsschnitt der Zelle darstellt.

Der Messkondensator besteht in dieser Zelle aus dem Messingkasten *KK* (200 mm lang, 40 mm hoch und breit) und aus der Messingplatte *P* (185 mm lang, 25 mm breit), welche durch vier Glasplättchen (3,3 mm hoch) von dem Boden des Kastens isoliert war. Die Platte wurde durch zwei Messingfedern *F* und durch zwei kleine Glaszylinder festgehalten. Diese Federn und die Glaszylinder waren in den kurzen Glasröhren *G* enthalten. In dem Deckel des Kastens waren drei Löcher gemacht, über welchen drei kurze Messingröhrchen angelötet waren. Durch das eine Röhrchen wurde ein Metalldraht *D* eingeführt und an die Platte angelötet. Der Draht

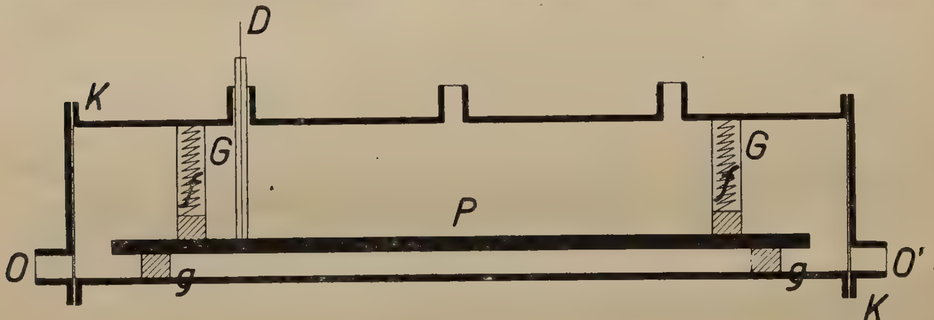


Fig. 1.

ist durch ein Glasröhrchen isoliert, er war mit einem Pole der Spannungsanlage verbunden. Der andere Pol, wie auch der Kasten *KK*, wurde geerdet. Durch das zweite Messingröhrchen wurde das Thermometer eingeführt; das dritte diente zur Füllung der Zelle. An den gut geschliffenen Rändern des Kastens waren zwei Messingplatten (mit Zinndichtungen versehen) angeschraubt. Diese Platten waren mit zwei runden Öffnungen versehen, welche durch zwei kurze Röhrchen verlängert wurden. An die Ränder dieser Röhrchen waren zwei runde Fenster *O*, *O'* aus dünnen Deckgläsern angekittet. Als Kitt diente dicke Lösung der Gelatine in konzentrierter Essigsäure [2]). Bei Verwendung dieses Kittes waren die inneren Spannungen in den Fenstern minimal und die durch diese Spannung hervorgerufene Doppelbrechung nicht merklich.

---

[1]) C. B e r g h o l m, Ann. d. Phys. (4) *65*, 128, 1921.

[2]) C. B e r g h o l m, l. c.

Die sinusförmige Spannung von 1200 Volt wurde einem Transformator entnommen, welcher mit einer 50 Volt-Maschine gespeist wurde. Bisweilen habe ich auch eine Gleichspannung (600 Volt) von einem Gleichrichter benutzt. Die Spannung wurde mit einem elektrostatischen Multizellularspannungsmesser von Hartmann & Braun gemessen.

Die Zelle stand auf dem Tische des Polarisationsspektrometers von Fuess, welches durch eine Natriumlampe von Philips beleuchtet wurde. Die Grösse der Doppelbrechung wurde nach der Methode von Chauvin[1]) gemessen. Die Schwingungsrichtung des Polarisators war unter dem Winkel 45° zur Richtung des Feldes orientiert. Nach dem Austritt aus der Zelle fielen die Strahlen auf eine $\frac{\lambda}{4}$-Platte. Die Schwingungsrichtung der langsameren Strahlen dieser Platte war parallel zu der Schwingungsrichtung des Polarisators eingestellt. Mittels des Analysators, welcher mit einer Halbschattenvorrichtung versehen war, wird der Winkel β bestimmt, um welchem die Schwingungsrichtung des Lichtes durch die Wirkung des Feldes gedreht wird. Der Halbschatten wurde durch eine dünne Quarzplatte bewirkt, welche die Hälfte des Gesichtfeldes im Analysator bedeckte.

Der Winkel β ist gleich der Hälfte des Phasenunterschiedes δ zwischen den Strahlen, welche parallel und senkrecht zum elektrischen Felde schwingen. Es ist nämlich:

$$2\,\beta = \delta = 2\,\pi \frac{l}{\lambda}(n_\pi - n_\sigma)$$

Es bedeuten hier n_π und n_σ die beiden Brechungsindices für die Wellenlänge λ; l ist die Länge des Lichtweges im Felde.

Mittelst der Methode von Chauvin kann der Winkel β mit grosser Genauigkeit gemessen werden. Cotton und Mouton schätzen die Genauigkeit auf etwa eine Minute. In meinen Messungen war die Genauigkeit geringer, was seinen Grund hauptsächlich in der Inkonstanz der Spannung findet. Die Schwankungen der Sinusspannung meiner Anlage erreichten etwa 3%. Jedoch habe ich mich mit solcher Genauigkeit begnügt, umso mehr, da ich keinen grossen Nachdruck auf die absolute Reinheit der untersuchten Stoffe legte. Die meisten von mir untersuchten Nitroverbindungen waren von der Firma Schuchardt als reinste geliefert. Das Nitrobenzol entstammt der Firma von der Häen, es war nahezu farblos. Sein Zustand ist von der Firma durch das Brechungsindex $n =$

[1]) A. Cotton u. H. Mouton, Journ. d. Phys. (5) *1*, 8, 1911.

1.552 charakterisiert. Das Benzol, welches als Lösungsmittel diente, von der Firma Merck, zeigte bei der kleinen Spannung, welche von mir verwendet wurde, keine messbare Doppelbrechung. Alle Lösungen wurden in einem nahezu gesättigten Zustand untersucht. Vor der Messung wurden sie mit gut ausgetrocknetem Aluminiumoxyd [1]) geschüttelt und dann durch Glaswolle in die Zelle hineinfiltriert. Durch dieses Verfahren ist die Leitfähigkeit in bedeutendem Mass vermindert. Deshalb zeigten sie in dem elektrischen Felde keine Schlieren, welche durch die Stromwärme entstehen. Der Reinigungprozess des Aluminiumoxydes offenbart sich besonders deutlich in den Lösungen von Nitroanilin. Vor dem Reinigen besitzen sie tiefe rote Farbe und sind wenig durchsichtig. Durch die Wirkung des Oxydes wird die Farbe gelb und die Durchsichtigkeit grösser.

Tabelle.

	S	β
Nitrobenzol	28,4%	57'
Dinitrobenzol	22	23
Chlornitrobenzol		
ortho	31	50
meta	33	34
para	33	30
Bromnitrobenzol meta	33	18
Nitrobenzylaldehyd	28,8	55
Nitrophenol ortho	28,5	43
Nitroanilin ortho	9,4	21
Dinitrotoluol meta	30	31

Um die Apparatur auszuprobieren, wurde in die Zelle das mit Aluminiumoxyd gereinigte Nitrobenzol eingeführt. Bei der konstanten Spannung von 300 Volt war der Winkel β gleich 48', bei der Temperatur 19° *C*. Daraus findet man für die Kerrkonstante B den Wert $3{,}5.10^{-5}$. Dieser Wert ist etwas zu gross wegen Nichtberücksichtigung der Randwirkung, welche für die verwendete Form der Zelle unbekannt ist. Hehlgans [2]) fand in dem grünen Quecksilberlichte ($\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$) für das reinste Nitrobenzol $B = 4{,}1 \,.\, 10^{-5}$, hingegen für das handelsübliche Preparat etwa $B = 2{,}2.10^{-5}$.

[1]) F. Hehlgans, Phys. Zeitsch. *30*, 942, 1929.

[2]) F. Hehlgans, l. c.

Die von mir für die Benzollösungen gefundenen Resultate sind in der beistehenden Tabelle enthalten. Sie beziehen sich auf die Spannung 1200 Volt; S bezeichnet den Gehalt der Lösung. Die Temperatur war immer wenig von 19° C verschieden.

Von allen Körpern, welche in dieser Tabelle enthalten sind, scheint das Orthonitroanilin den grössten Effekt aufweisen; es erscheint nicht ausgeschlossen, dass er sogar grösser ist als der Effekt im Nitrobenzol. Das geht noch deutlicher aus folgendem Versuche hervor. Ich habe eine nahezu gesättigte Lösung des Nitroanilins im Nitrobenzol bereitet. Eine Probe dieser Lösung wurde auf möglichst dieselbe Weise behandelt wie die andere Probe des reinen Nitrobenzols. Diese Lösung zeigte eine um etwa 10% grössere Doppelbrechung. Dieses Resultat führe ich zur Zeit mit manchem Vorbehalt an, da es vielleicht nicht ausgeschlossen ist, dass diese Messung durch irgendeine zufällige Verunreinigung entstellt war. Die Frage wird weiter untersucht.

Krakau, Physikalisches Institut der Universität.

Eingegangen am 3. September 1934.

K. Narkiewicz-Jodko i S. Ziemecki.

Cosmic rays observations on the Atlantic Ocean.

Obserwacje promieniowania kosmicznego na Atlantyku.

S t r e s z c z e n i e.

W związku z polską wyprawą wysokogórską w Andy zostały podjęte obserwacje promieniowania kosmicznego na Atlantyku. Otrzymana krzywa zdaje się wskazywać na zmiany natężenia wraz z szerokością geograficzną, których rząd odpowiada rezultatom otrzymanym przez A. H. C o m p t o n a. Jednak głębsza analiza wahań, które wykazuje użyty w tych doświadczeniach przyrząd K o l h ö r s t e r a[1]), prowadzi do wniosku, że obserwacje, dokonane zapomocą tego narzędzia, nie mogą dać zadowalających wartości efektu geomagnetycznego. W myśl powyższego wydaje się niewątpliwe, że wbrew powszechnemu mniemaniu wyniki uzyskane przez J. C l a y a w jego trzech pierwszych podróżach z Amsterdamu na Jawę nie mogły dać wystarczającego dowodu oddziaływania pola magnetycznego ziemskiego na promienie kosmiczne. Jest rzeczą godną uwagi, że, jak pokazały pomiary PP. A u g e r i L e p r i n c e R i n g u e t, liczniki G e i g e r a - M ü l l e r a, umieszczone w pancerzu ochronnym i połączone koincydencyjnie, dają wyniki, przypominające pod względem swego charakteru pomiary zapomocą przyrządu K o l h ö r s t e r a.

Zakład Fizyczny Szkoły Głównej Gosp. Wiejskiego w Warszawie.

Rękopis otrzymany dn. 4 września 1934.

---

1) Żelazny pancerz ochronny do przyrządu K o l h ö r s t e r a został wykonany przez Warsztaty Mechaniczne Państwowej Wyższej Szk. Bud. Maszyn i Elektrotechn. im Wawelberga i Rotwanda. Uważamy sobie za obowiązek podziękować na tem miejscu kierownikowi warsztatów, p. inż. L. U z a r o w i c z o w i, za jego starania i trudy, dzięki którym udało się zrealizować trwałą a zarazem możliwie lekką osłonę.

On the occasion of the Polish High-Mountain Expedition to the Andas cosmic-ray observations were undertaken at the Atlantic Ocean. A Kolhörster[1]) apparatus was used; we wished to take measurments on the western hemisphere analogous to those of J. Clay[2]) on the eastern hemisphere, which led to the discovery of the geomagnetic effect.

The apparatus was constructed by Günther and Tegetmeyer in Braunschweig; it consisted of an ionisation chamber of 4 litres capacity, provided with a quartz - fibre electrometer, loaded from the outside with



Fig. 1.

the aid of a magnetic arrangement. Iron shield 9 cm thick was used to exclude the γ radiation. This shield consisted of iron rings fastened together with strong screws (fig. 1); we could thus obtain sufficient solidity and transportability combined with relatively moderate weight of the parts.

The observations were made on the S. S. „Asturias" (20000 t) of the Royal Mail Line during the journey from London to Buenos - Aires and back. Unfortunately, the magnetic loading arrangement was damaged on

---

1) W. Kolhörster, Physik. Zeitschr., 62, 1926.

2) J. Clay, Proc. Roy. Acad. Amsterdam, *30*, 1115, 1927; *31*, 1091, 1928; *33*, 711, 1930.

the return trip. Every day five 2 hours observations were made and the mean computed. The content of gas in the ionisation chamber was controlled with the aid of a manometer and with the aid of a radium preparation.

The numbers obtained were reduced to the same barometric pressure. The results are seen at the fig. 2; the curve is strikingly asymmetrical and many points deviate notably from it. The following explication of the above can be given. The ionisation measured was excited by the cosmic radiation and that of the walls of the ionisation chamber. The mean value observed being 4,3 J, we estimate the cosmic radiation penetrating the iron shield to 1,5 and the value of the residual ionisation to about 2,8 [1]).

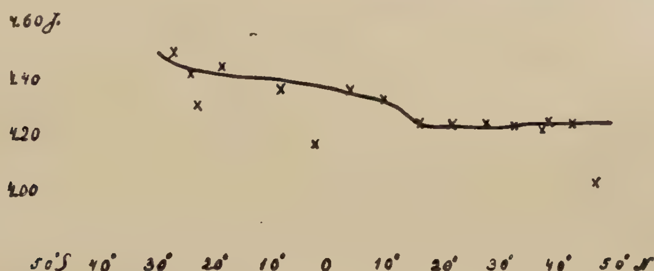


Fig. 2.

Systematical researches done with the Kolhörster apparatus in a fixed place showed [2]) that statistical fluctuations of the residual ionisation are the main source of error. They cause deviations from the mean value amounting to $\pm$ 0,2 J; the deviations from our curve (fig. 2) are of the same order of magnitude. The asymmetry of the curve can be accounted for by the so-called fluctuations of the second kind [3]), consisting in a temporary reinforcement or weakening of the cosmic radiation.

In conclusion we consider the Kolhörster apparatus not suitable for the detection of the geomagnetic effect, the relative value of the residual radiation being very great and its fluctuations causing errors of the same order of magnitude as the influence on the cosmic radiation of the earth's magnetic field. Contrary to the generally accepted

---

[1]) Since this was written one of us determined directly the residual ionisation in the rock salt mine at Wapno (province Poznań), at the depth of 406 m. The value found was 2,76 J in close conformity with the above estimation.

[2]) F. Hess and O. Mathias, Sitzungsberichte Akad. d. Wiss. in Wien, Abt. IIa, *137*, 327, 1928. See also: R. Steinmaurer, Sitzungsberichte Akad. d. Wiss. in Wien, Abt. IIa, *139*, 281, 1930.

[3]) R. Steinmaurer, l. c., p. 313.

opinion we think that it was only the fourth voyage of J. Clay[1]), when measurments were taken by the aid of a pressure ionisation chamber, which gave positive proof of the existence of the geomagnetic effect. It is true that the three previons voyages of that author seemed to show the decisive influence of the geographical latitude on the intensity of the cosmic radiation, but as can easily be seen, the magnitude of the effect found was many times greater as is known really to exist[2]).

It is interesting to notice that with the use of Geiger-Müller counters, shielded by an armour, similar results are obtained as with the use of the Kolhörster apparatus. This can be concluded from results published by P. Auger and L. Leprince Ringuet[3]), and probably also derives from the influence of the residual radiation.

Warsaw, High School of Agriculture, Physical Laboratory.

Received September 4-th, 1934.

---

1) J. Clay und H. P. Berlage, Naturwissenschaften, 687, 1932.
2) A. H. Compton, Phys Rev., *43*, 387, 1933.
3) P. Auger and L. Leprince Ringuet, Nature, 138, 1934.

Ludwik Dąbrowski.

New Absorption Band in Bromine Vapour at High Temperature.

Nowe pasmo absorbcyjne pary bromu występujące w wysokiej temperaturze.

Streszczenie.

W pracy niniejszej stwierdzono występowanie w parze bromu nowego ciągłego pasma absorbcyjnego przy 2930 ± 5 Å, pojawiającego się dopiero w temperaturze pary 940° *C* i prężności około 270 mm *Hg*. Do badań używano rury kwarcowej o średnicy 2 cm i długości 150 cm, napełnionej pod próżnią bromem i ogrzewanej w piecu elektrycznym do 1000° *C*. Jako źródło światła służył łuk węglowy. Pasmo 2930 Å jest bardzo słabe, posiada jednak dość wyraźną długofalową granicę, wzmacniającą się nieco przy podwyższeniu temperatury i prężności pary. To pasmo absorbcyjne występuje jedynie przy długiej kolumnie pary absorbującej; kolumna tej pary o długości 30 cm nawet przy ciśnieniu pary około 1 atm i temperaturze 1250° *C* nie daje śladów badanego pasma. Znane skądinąd i uzyskane w tej pracy dane doświadczalne nie pozwoliły na wyznaczenie krzywej energji potencjalnej stanu pobudzonego, odpowiadającej znalezionemu pasmu.

Zakład Fizyki II Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie.

Rękopis otrzymany dn. 8 września 1934.

Bromine gives in the near infra-red and in the visible region the absorption band spectra and continuous spectra investigated by H. K u h n[1]) and W. B r o w n[2]). The band-spectra consist of two systems, corresponding to the two electronic changes: ${}_A1_u \leftarrow {}^1_x\Sigma_g^+$ (infrared) and ${}_BO_u^+ \leftarrow {}^1_x\Sigma_g^+$ (visible). The continuous spectra partly cover the region of discontinuous absorption, appearing at the end of the every progression in the band system, but their maximum intensity lies on the short waves side of the convergence point. Besides this continuous spectra C o r d e s and S p o n e r[3]) have found in bromine (as well as in chlorine) the broad continuous absorption in the far ultra-violet. This continuous band extends to the not yet investigated region of short waves. The long wave limit of it depends on the vapour pressure and at the pressure of 1,6 atm and the absorbing column of 165 mm length reaches 2700 A. U. For the explanation of this band C o r d e s and S p o n e r assumed a new excited electronic state of Br_2 in the form of a $U(r)$ repulsion curve.

The investigations of P r i n g s h e i m - R o s e n[4]) and E. S k o r k o[5]) have shown that in iodine vapour at high. temperature a new continuous absorption bands appear, which cannot be detected at the room temperature. These results have stimulated the analoguous research for bromine vapour.

„Chemically pure" bromine supplied by K a h l b a u m was dried over P_2O_5 freshly sublimated in O_2 stream and destilled in vacuo into a tube 150 cm long and 2,5 cm in diameter, which had been previously heated in vacuo to about 800°—900° C during about 30 hours to remove all the gases occluded by the walls. The quartz tube was then sealed off. The vapour pressure in the tube was controlled by varying the temperature of the side vessel, containing some liquid bromine. The absorption spectrograms taken at different temperatures and vapour pressures have shown that at. 940° C and 270 mm Hg vapour pressure a new weak continuous band appears at 2930 A. U. exhibiting a sharp limit on the long wave side.

It increases so slowly in intensity with increasing temperature and pressure that at 1000° C and 650 mm Hg pressure remains still rather weak. The accuracy of measurements of the band limit is about $\pm$ 5 A. U. The great length of the absorption tube and the properties of the used nichrome wire did not allow to reach higher temperatures. The band at

[1]) H. K u h n, Zeitschr. f. Ph., *39*, 77, 1926.
[2]) W. B r o w n, Ph. Rev. *38*, 1179, 1931.
[3]) C o r d e s und S p o n e r, Zeitschr. f. Ph., *63*, 334, 1930.
[4]) P r i n g s h e i m und R o s e n, Zeischr. f. Ph. *50*, 1, 1928.
[5]) E. S k o r k o, Nature, *131*, 366, 1933.

2930 A. U. did not appear when the absorbing column of bromine was 30 cm long even at about 1250° *C*. This shows the number of active molecules to be rather small.

The absorption band of bromine at 2930 A. U. is well known in emission. It was first observed by Strutt and Fowler[1]) in bromine vapour excited by active nitrogen. Gerlach and Gromann[2]) investigated the emission spectra in halogens excited by electrodeless discharge; the continuous emission bands observed by these authors are given in columns 2 and 3 of the following table:

	Emission		Absorption
Chlorine	3180 A U.	2610 — 2500 A. U.	
Bromine	4200 A. U.	2930 — 2800 A. U.	2930 A U.
Iodine	4800 A. U.	3460 — 3350 A. U.	3425 A U.

They are in full agreement with the absorption band obtained by Skorko and the author (s. columns 3 and 4). The absorption band of iodine at 3425 A. U. and that of bromine appear under similar conditions i. e. at high temperature.

The table suggests, that also the corresponding absorption band of chlorine at 2610—2500 A. U. should appear at high temperature. However, it will be hardly possible to detect it since at high vapour pressure it would be overlapped by the continuous absorption connected with the main system $O_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$.

Since the temperature necessary for obtaining the absorption band at 2930 A. U. in bromine (1000° *C*) is much higher than in iodine (775° *C*), one can expect that for chlorine this temperature will be still higher.

Comparing the two corresponding bands in bromine and iodine we see that the absorption band in iodine spreads with increasing temperature and pressure into many diffuse narrow bands, whilst in bromine it remains unchanged up to 1000° *C*.

The shift of the long wave limit in the absorption band of iodine (3425 A. U.) relative to that in emission (3460 A. U.) was not observed in bromine.

---

1) Strutt and Fowler. Proc. Roy. Soc., *86*, 105, 1911.
2) Gerlach und Gromann. Naturwissensch. *13*, 608, 1925.

The agreement between absorption and emission band at 2930 A. U. as well as the appearance of this band only at high temperatures and pressures supports the supposition that it is due to the bromine molecule.

In order to find the initial and final electronic levels for 2930 A. U. one ought to remember general features of this band and the conditions of its appearance i. e. 1) high temperatures, 2) energy of the absorbed photon and 3) the sharp limit at the long waves side. Taking into account

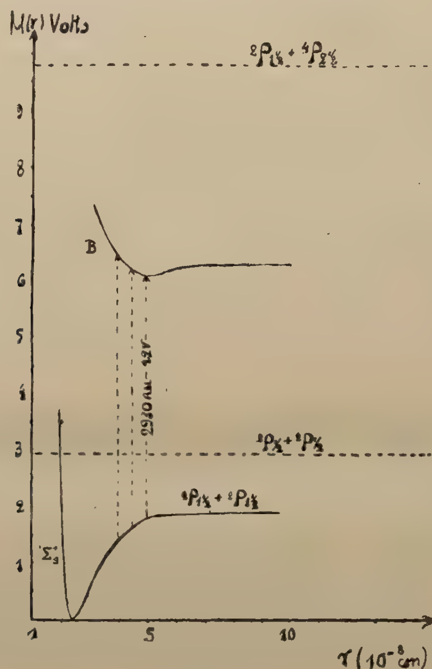


Fig. 1.

the first point one can assume for the ground state of this band the higher vibration level of the electronic state $^1\Sigma_g^+$. The final electronic level due to the absorbed photon energy must be much higher than any known electronic states of the excited molecule.

The continuity of the band can be explained on the Franck-Condon principle in the case shown in fig. 1, when the potential curve of the excited molecule is shifted towards the greater „r" (distance between the atoms) relatively to the similar curve for the normal state. In this case the curve (B) would be shallow.

The same figure shows that this band can be much shorter in emission. It has not been possible to find the potential energy curve for the

excited state corresponding to the band 2930 A. U. since its lowest point and shallowness cannot be brought in agreement with the known electronic energy levels of dissociated bromine atoms. It is obvious from fig. 1 that the absorption band can possibly extend far to the ultraviolet, but owing to the weakness of the band even with a long absorbing column (150 cm) only the long wave edge is distinctly visible.

These considerations lead to the conclusion that it is impossible to explain the new absorption band by means of the known energy levels of bromine atom. The same difficulty arises in the case of iodine molecule at band at 3425 A. U. found by Skorko.

In conclusion, I wish to express my appreciation to Professor Dr. Joseph Patkowski who suggested the problem and gave valuable advice in the course of this work.

Physical Laboratory, Stefan Batory University, Wilno (Poland).

Received September 8-th, 1934.

W. O p ę c h o w s k i.

Verbreiterung von Absorptionslinien des Joddampfes durch Fremdgase.

Rozszerzenie prążków absorpcyjnych pary jodu przez gazy obce.

S t r e s z c z e n i e.

Zarówno fluorescencja, jak i absorpcja, zmieniają się w obecności gazu obcego.

We fluorescencji pary jodu przejawia się to dwojako: jako wygaszanie seryj rezonansowych i jako ich przekształcanie się w złożony układ pasm.

Wygaszanie było badane najpierw przez W o o d a i F r a n c k a, a potem przez wielu innych. Według T u r n e r a jest ono objawem predysocjacji cząsteczek jodu. W normalnych warunkach spontaniczne przejście bez promieniowania (predysocjacja) ze stanu elektronowego wzbudzonego, ale trwałego (na wykresie F r a n c k a - C o n d o n a krzywa potencjału z minimum), do stanu nietrwałego (krzywa bez minimum, odpowiadająca odpychaniu się atomów) jest niemożliwe ze względu na regułę wyboru K r o n i g a $\Delta J = 0$, która wyraża prawo zachowania całkowitego momentu obrotowego cząsteczki; w obecności gazu obcego reguła ta najwidoczniej stosuje się do układu złożonego z cząsteczki jodu i cząsteczki (albo atomu) gazu obcego, i w ten sposób dzięki zderzeniom przejście wzbronione staje się możliwe.

Natomiast przekształcenie się seryj dwójek rezonansowych w obecności gazu obcego w złożony układ pasm, odkryte przez W o o d a i F r a n c k a, należy przypisać, jako to wynika zwłaszcza z pracy W o o d a i L o o m i s a, zderzeniom pierwszego i drugiego rodzaju.

Naogół nie doceniano przy badaniach nad wygaszaniem fluorescencji ewentualnych zmian w absorpcji. Należy jedak zauważyć, że to, co się oznacza terminem „wygaszanie", może być nałożeniem się dwóch zja-

wisk: wygaszania właściwego (w emisji) i pewnych zmian w absorpcji. Np. zmniejszenie absorpcji musiałoby się objawić w emisji także jako „wygaszanie". Dopiero, kiedy Loomis i Fuller stwierdzili, że i absorpcja pary jodu zmienia się w obecności gazu obcego, zaczęto na to zwracać uwagę.

Loomis i Fuller znaleźli, że obecność tlenu powoduje selektywny wzrost absorpcji pary jodu, który się zaczyna przy $v' = 25$. Z tego względu autorowie, podobnie jak Turner, przyjmują, że selektywny wzrost absorpcji jest spowodowany przez predysocjację, której objawem jest rozszerzenie prążków rotacyjnych różne w różnych pasmach. Szczegółowiej zbadali selektywny wzrost absorpcji w obecności tlenu, azotu i chlorowodoru (ciśnienia: od 102 mm *Hg* do 340 mm *Hg*) Kondratjew i Polak. Otrzymali oni trzy maxima ($v' = 22, 29, 39$), których położenie nie zależy od natury gazu obcego, oraz szczegółowo przedyskutowali teoretycznie różne możliwości przejść bez promieniowania. Natomiast Koehler, badając absorpcję zielonego i żółtego prążka łuku rtęciowego przez parę jodu, nie stwierdził wzrostu absorpcji w obecności gazów obcych. Używał on w swoich doświadczeniach, jako gazów obcych, tlenu (ciśnienia: do 192 mm *Hg*) i argonu (ciśnienia: do 82 mm *Hg*). Istnieje więc sprzeczność między wynikami Loomisa i Fullera oraz Kondratjewa i Polaka z jednej strony, a wynikami Koehlera — z drugiej.

Z tych względów wydawało się rzeczą celową zbadać, jaki wpływ mają gazy obce na pojedyńcze prążki absorpcyjne pary jodu. Wyznaczenie zależności całkowitej energji pochłoniętej przez pojedyńczy prążek rotacyjny od ciśnienia gazu obcego może wyjaśnić, w jakim stopniu odpowiada za ewentualny wzrost absorpcji predysocjacja, a w jakim — inne przyczyny, oraz pośrednio dać odpowiedź na te same pytania w odniesieniu do fluorescencji (w przypadku predysocjacji bowiem wygaszanie fluorescencji i rozszerzenie prążków w absorpcji są dwoma różnemi objawami tego samego zjawiska). Wybierając zaś do tego celu na tło absorpcyjne np. zielony prążek łuku rtęciowego, można przy sposobności rozstrzygnąć wyżej wspomnianą sprzeczność między wynikami różnych autorów.

Schemat doświadczenia był następujący (Fig. 1):

Światło lampy rtęciowej Sołtana *B*, zebrane przez soczewkę *L*, przechodzi przez pryzmat Glana *G*, filtr monochromatyczny Zeissa *F*, który przepuszcza tylko prążek zielony i czerwień (używane były wyłącznie klisze nieczułe na czerwień), a następnie przez naczynie absorpcyjne *R*, zawierające parę jodu oraz ewentualnie domieszkę gazu obcego, poczem pada na płytkę Lummera-Gehrkego *P*. Obraz interferencyjny fotografowano zapomocą komory powiększającej Hilgera *K*.

Czas ekspozycji nie przekraczał nigdy 3 minut. Dzięki temu łatwo było bez specjalnych urządzeń utrzymać stałość temperatury niezbędną, jak wiadomo, dla jednoznaczności wyników przy pracy z płytką Lummer-Gehrkego. Jako domieszek do pary jodu używano azotu i argonu. Naczynia absorpcyjne po każdorazowem wpuszczeniu do nich gazu obcego były zalutowywane i odcinane. Badanemi prążkami były prążek 3 i 4 (numeracja w kierunku wzrostu λ) z siedmiu, które według Wooda przypadają na rozszerzony zielony prążek łuku rtęciowego (Fig. 2). Robiono fotografje absorpcji pary jodu przy trzech różnych ciśnieniach azotu (40, 98, 132 mm *Hg*) i przy jednej wartości ciśnienia argonu (121 mm *Hg*). Wyniki są zebrane w tablicy I, oraz na Fig. 3. Absorpcja wyrażona jest w jednostkach dowolnych. Za jednostkę przyjęto absorpcję całkowitą danego prążka przy ciśnieniu nasyconej pary jodu 0,194 mm *Hg*, które odpowiada temperaturze 19,5° *C* oraz przy długości warstwy absorpcyjnej 41,8 cm.

Rozszerzenie prąków w obecności azotu i argonu oraz związany z tem wzrost absorpcji całkowitej zostały więc stwierdzone i są zgodne z globalnemi pomiarami wzrostu absorpcji Kondratjewa i Polaka. Również zgodnie z tymi autorami stwierdzono, że wzrost absorpcji w obecności różnych gazów obcych (azot i argon) jest tego samego rzędu wielkości. A zatem należy przyjąć, że do pomiarów Koehlera wkradł się jakiś błąd nieznanej natury.

Przyczyny zaobserwowanego rozszerzenia mogą być rozmaite. Jednak prawdopodobnie najpoważniej wchodzą w grę dwie możliwości: rozszerzenie Lorentza i rozszerzenie predysocjacyjne.

Zarówno azot jak i argon wygaszają i „przekształcają" fluorescencję pary jodu. Jeżeliby przyczyną tego wygaszania były wyłącznie zderzenia drugiego rodzaju, to w absorpcji należałoby się spodziewać, przynajmniej w klasycznem przybliżeniu, rozszerzenia typu Lorentza. Podobnie zderzenia „przekształcające" fluorescencję (zderzenia pierwszego i drugiego rodzaju) powodować powinny rozszerzenie typu Lorentza. Wtedy, jak wiadomo, stała tłumienia γ (liczbowo równa połówkowej szerokości prążka, wyrażonej w skali częstości kołowej) przedstawia się jako suma

$$\gamma = \gamma_0 + kp, \tag{1}$$

gdzie wyraz drugi po prawej stronie równości wskazuje na proporcjonalność szerokości zderzeniowej do ciśnienia gazu obcego, zaś γ_0 jest stałą, odpowiadającą szerokości naturalnej prążka oraz ewentualnie rozszerzeniu przez zderzenia z własnemi cząsteczkami. Ponieważ rozkład natężeń w prążku jest w tym wypadku dyspersyjny, więc zależność absorpcji cał-

kowitej prążka od ciśnienia gazu obcego wyrażałaby się ze względu na (1) następująco:

$$A = const. \sqrt{\gamma_0 + kp} \tag{2}$$

Zależność (2) zupełnie się nie zgadza z zależnością doświadczalną znalezioną w niniejszej pracy. Absorpcja całkowita prążka wzrasta z ciśnieniem znacznie szybciej (dla prążka 4 dopiero począwszy od $p =$ około 50 mm Hg), niżby to wynikało ze wzoru (2). Stąd należałoby wnosić, zgodnie z pracami Turnera, Loomisa i Fullera oraz Kondratjewa i Polaka, że wygaszanie fluorescencji pary jodu jest przedewszystkiem wynikiem predysocjacji cząsteczek jodu, umożliwionej przez zderzenia z cząsteczkami gazu obcego.

Rozkład natężeń w prążku absorpcyjnym w przypadku predysocjacji jest także dyspersyjny, jak to wykazał Rice, czyli zapewne absorpcja całkowita prążka w dalszym ciągu jest proporcjonalna do pierwiastka z szerokości połówkowej γ, ale zależność γ od ciśnienia gazu obcego musi być w takim razie inna i, można przypuszczać, że jest ona kształtu:

$$\gamma = \alpha + \beta p + f(p), \tag{3}$$

gdzie α i β są stałemi, zaś $f(p)$ funkcją monotonicznie rosnącą ciśnienia. Pierwsze dwa wyrazy prawej strony równania (3) odpowiadałyby zależności (1), zaś trzeci wyraz należałoby więc przypisać predysocjacji. Czyli zaobserwowane rozszerzenie prążków absorpcyjnych byłoby nałożeniem się rozszerzenia typu Lorentza (któremu we fluorescencji odpowiadałoby przekształcanie się seryj rezonansowych w złożone pasma) i rozszerzenia typu predysocjacyjnego (któremuby odpowiadało wygaszanie fluorescencji). Zależność γ od średnic czynnych cząsteczek gazu obcego wyraża się oczywiście za pośrednictwem stałej β, a pozatem tkwi w $f(p)$. W przypadku predysocjacji rozszerzenie prążków jest, jak wiadomo, najczęściej funkcją liczby kwantowej J, a zatem $f(p)$ powinnaby zależeć także od liczby J. Na to, że tak jest rzeczywiście, wskazywałby fakt, iż przebieg zależności absorpcji całkowitej od ciśnienia dodanego gazu jest dla prążka 3 inny, niż dla prążka 4 (Fig. 3).

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 11 września 1934.

Einleitung.

Wie bekannt, werden Fluoreszenz und Absorption durch die Anwesenheit der Fremdgase beeinflusst.

In der Fluoreszenz des Joddampfes zeigt sich das zweierlei: als Auslöschung des Resonanzserienspektrums und als seine Überführung ins Bandenspektrum.

Die Auslöschung der Fluoreszenz ist zuerst von Wood und Franck[1]) und später von vielen anderen (Ramsauer[2]), Turner[3]), Eliaschewitsch[4]), Berg[5]), Koehler[6])) untersucht worden. Es wurde festgestellt, dass die auslöschende Wirkung verschiedener Zusatzgase verschieden ist, und zwar löschen Sauerstoff und Chlorwasserstoff am stärksten, Helium dagegen am schwächsten aus; ein mittelmässiger Effekt wird z. B. von Argon und Stickstoff ausgeübt. Dem Mechanismus der Fluoreszenzauslöschung von Jod liegt, nach Franck und Grotrian[7]), die optische Dissoziation der Jodmoleküle zugrunde, die, obwohl energetisch auch in normalen Verhältnissen möglich, erst als Folge der Zusamenstösse mit den Molekülen der Zusatzgase hervortritt. Dank der bekannten Arbeiten von Franck und Condon, sowie der Entdeckung der Prädissoziation und ihrer theoretischen Deutung, konnte Turner[8]) eine präzisere Formulierung der Franck-Grotrianschen Idee geben. Von allem hat er einen unmittelbaren experimentellen Beweis der optischen Dissoziation der Jodmoleküle gebracht, indem er feststellte, dass der Joddampf bei Anwesenheit von Argon, mit dem Lichte angeregt, dessen Wellenlänge länger als die kurzwellige Grenze des sichtbaren diskreten Emissionsspektrums von Jod ist, Atomlinien des Joddampfes absorbiert. Noch vorher hat er in einer Arbeit über die Fluoreszenzaslöschung von Jod im Magnetfelde gefunden, dass diese selektiv, vermutlich also mit der Prädissoziation verknüpft ist. Diese zwei experimentellen Tatsachen haben ihn zur folgenden Deutung der Fluoreszenzauslöschung durch Fremdgase geführt: ein spontaner strahlungsloser Übergang (Prädissoziation) von dem angeregten, stabilen Zustand (auf dem

---

1) R. W. Wood und J. Frank, Phys. ZS. *12*, 81, 1911.
2) G. Ramsauer, ZS. f. Phys., *40*, 675, 1927.
3) L. A. Turner, Phys. Rev., *41*, 627, 1932.
4) M. Eliaschewitsch, Sow. Phys., *1*, 510, 1932.
5) W. Berg, ZS. f. Phys. *79*, 89, 1932.
6) J. F. Koehler, Phys. Rev., *44*, 761, 1933.
7) J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Phys., *6*, 35, 1931.
8) L. A. Turner, l. c.

Franck-Condonschen Diagram die Potentialkurve mit einem Minimum) des Jodmoleküls in einen instabilen (die Potentialkurve ohne Minimum: Abstossungskurve) ist wegen der Kronigschen Auswahlregel $\Delta J = 0$, welche die Erhaltung des Gesamtdrehimpulses des Moleküls zum Ausdruck bringt, unmöglich; bei der Anwesenheit des Fremdgases bezieht sich diese Auswahlregel vermutlich auf das System: das Jodmolekül plus das Molekül (oder das Atom) des Fremdgases, und somit sind die strahlungslosen Übergänge ermöglicht.

Dagegen muss man, wie es vor allem aus einer Arbeit von Wood und Loomis[1]) hervorgeht, die Überführung der Resonanzfluoreszenz von Jod, welche von Wood und Franck[2]) entdeckt wurde, Stössen erster und zweiter Art zuschreiben.

Bei den Untersuchungen über die Fluoreszenzauslöschung hat man die eventuellen Änderungen der Absorption meistens unterschätzt. Es ist aber zu beachten, dass die sogenannte Fluoreszenzauslöschung in Wirklichkeit eine Superposition der eigentlichen Auslöschung (in der Emission) und der Änderungen der Absorption sein kann. Z. B. müsste sich in der Fluoreszenz eine Absorptionsabnahme ebenfalls als „Auslöschung" äussern. Man hat das erst in Betracht gezogen, als Loomis und Fuller[3]) festgestellt hatten, dass auch die Absorption des Joddampfes sich bei der Anwesenheit des Fremdgases merklich ändert. Z. B. lässt sich nach Loomis und Fuller die von Ramsauer[4]) beobachtete verschieden starke Auslöschung der Resonanzdublette in einer Serie als eine Folge der selektiven Reabsorptionszunahme erklären.

Loomis und Fuller haben gezeigt, dass der Sauerstoffzusatz eine selektive Absorptionszunahme vom Joddampfe verursacht, welche bei $v' = 12$ beginnt und ihr Maximum für die Bande $v' = 25$ erreicht, und dass der Verlauf der Abhängigkeit der Absorptionszunahme von v' mit der Turnerschen[5]) Kurve der Fluoreszenzauslöschung durch das Magnetfeld ganz analog ist. Sie nehmen an, ähnlich wie Turner für die magnetische Auslöschung, dass die selektive Absorptionszunahme eine Folge der Prädissoziation ist, welche in der (in verschiedenen Banden verschiedenen) Verbreiterung der Absorptionslinien zum Vorschein kommt. Eingehender ist die Absorptionszunahme von Jod in der Anwesenheit von Sauerstoff, Stickstoff und Chlorwasserstoff (Druckbereich: 102 — 340 mm

---

1) R. W. Wood und F. W. Loomis, Phil. Mag. (7), *6*, 231, 1928.
2) R. W. Wood und J. Franck, l. c.
3) F. W. Loomis und H. Fuller, Phys. Rev., *39*, 180, 1932.
4) G. Ramsauer, l. c.
5) L. A. Turner, ZS. f. Phys., *65*, 464, 1930.

Hg) von Kondratjew und Polak[1]) untersucht worden. Sie haben drei Maxima gefunden, deren Lage von der Natur des Zusatzgases unabhängig ist. Sie geben auch in ihrer Arbeit eine Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten der strahlungslosen Übergänge. Koehler[2]) hat dagegen keine Absorptionszunahme der grünen und gelben Linie des Quecksilberbogens im Jod weder mit Sauerstoffzusatz (Druck: bis 192 mm *Hg*) noch mit Argonzusatz (Druck: bis 82 mm *Hg*) festgestellt. Es besteht also ein Widerspruch zwischen der Ergebnissen von Loomis und Fuller, sowie Kondratjew und Polak einerseits, und der Ergebnissen von Koehler anderseits.

Alle zitierten Verfasser haben ihre Untersuchungen ohne Auflösung der Rotationsstruktur der Banden ausgeführt[3]). Es erschien also zweckmässig, den Einfluss der Fremdgase auf die einzelnen Absorptionslinien des Joddampfes zu untersuchen. Die Ermittlung der Abhängigkeit der Gesamtabsorption einer einzelnen Rotationslinie vom Druck des Fremdgases kann gestatten es zu klären, inwieweit die eventuelle Absorptionszunahme durch die Prädissoziation und durch andere Ursachen bedingt ist; ausserdem können die Ergebnisse dieser Untersuchung eine indirekte Antwort auf dieselbe Frage betreffs der Fluoreszenz geben, da im Falle der Prädissoziation die Auslöschung der Fluoreszenz und die Verbreiterung der Absorptionslinien zwei verschiedene Formen derselben Erscheinung sind. Wird nun zu diesem Zwecke als Absorptionshintergrund z. B. die grüne Linie des Quecksilbersbogens genommen, so kann bei dieser Gelegenheit auch der obenerwähnte Widerspruch zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Verfasser entschieden werden.

Experimentelles.

I. Das Schema der Versuchsanordnung ist in Fig. 3 wiedergegeben. Das durch eine Linse *L* konzertrierte und parallel gemachte Licht passiert das Glansche Prisma *G*, den monochromatischen Zeiss-Filter *F*, welcher nur die grüne und die roten Linien (es wurden ausschliesslich für Rot unempfindliche Platten angewendet) durchlässt, weiter das Absorptionsrohr *A*, welches den Joddampf und eventuell einen Fremdgaszusatz ent-

---

[1]) V. Kondratjew und L. Polak, Sow. Phys., *4*, 764, 1933.

[2]) J. F. Koehler, Phys. Rev., *44*, 761, 1933.

[3]) I. I. Agarbiceanu erwähnt gelegentlich in seiner Notiz (C. R. *196*, 760, 1933) über den Einfluss des magnetischen Feldes auf die Absorptionslinien 3 und 4 (s. S. 317), dass der Sauerstoffzusatz die genannten Linien diffus macht.

hält, und kommt zuletzt in die Lummer-Gehrckesche Platte („LG Platte") *P*. Das Interferenzbild wurde mit einer Vergrösserungskamera (Hilger, Brennweite 40 cm) *K* aufgenommen.

II. Zwei verschiedene LG Platten wurden verwendet. Länge: 15 cm, Dicke: 3,82 mm und 6.98 mm. Dispersionsbereich: ca. 0,30 Å (der dünneren LG Platte) und ca. 0,17 Å (der dickeren).

Die grüne Linie des Quecksilberbogens besteht bekanntlich [1]) aus dreizehn Hyperfeinstrukturkomponenten, von denen elf den zentralen Bereich von 0,226 Å bedecken, die zwei übrigen, äusseren, schwachen Komponenten aber ziemlich genau symmetrisch in bezug auf die Hauptkomponente in einer Entfernung von 0,22 Å von ihr gelegen sind. Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass sich beim Gebrauch der dünneren LG Platte die Interferenzbilder der aufeinanderfolgenden Ordnungen nicht überlagern,

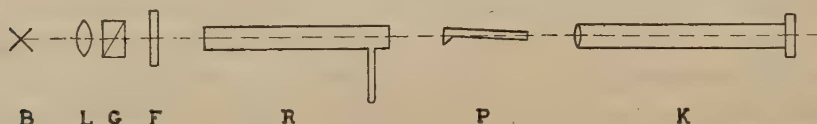


Fig. 1.

wenn man die genannten, schwachen äusseren Komponenten unberücksichtigt lässt, was in dieser Arbeit als zulässig angenommen wurde. Die Aufnahme des Interferenzbildes der grünen Linie von einem stark gekühlten Quecksilberbogen hat das unmittelbar bestätigt (wegen der Dopplerbreite und des ungenügenden Auflösungsvermögens konnten statt elf nur sieben Komponenten beobachtet werden). Es hat sich aber gezeigt, dass beim Gebrauch der dickeren LG Platte die Nebenkomponenten in den benachbarten Ordnungen sich teilweise überdecken, was übrigens die obengegebenen Daten vorauszusehen gestatteten. Die Forderung, dass sich die Ordnungen möglichst wenig überlagern, hat über die Wahl der Lichtquelle entschieden. Als solche diente eine Sołtan-Quecksilberlampe [2]), die bei der Stromstärke von ca. 0,2 Amp. betrieben wurde. Die Komponenten der grünen Linie dieser Lampe sind stark verbreitert, so dass sie einen kontinuierlichen Hintergrund in Form einer sehr breiten Linie bilden, deren Flügel sich sogar beim Gebrauch der dünneren LG Platte etwas überdecken. Aus diesem Grunde eignete sich zu den quantitativen Messungen der Absorption nur der zentrale Teil der Linie. Die

---

[1]) H. Schüler und G. Jones, ZS. f. Phys., *74*, 631, 1932.
[2]) A. Sołtan, C. R. Soc. Pol., *IV*, 301, 1929.

dickere LG Platte konnte nur zur qualitativen Untersuchung verwendet werden.

III. Die Belichtungszeiten waren niemals länger als 3 Minuten. Dieser Umstand ermöglichte ohne jede spezielle Einrichtung die konstante Temperatur der LG Platte zu erhalten, was bekanntlich zur Eindeutigkeit der Resultate unentbehrlich ist. Während einiger Expositionen wurden die Temperaturschwankungen in der Nähe der LG Platte mit Hilfe eines Beckmannschen Thermometers bestimmt[1]). Es hat sich gezeigt, dass diese nicht grösser als 0,05° *C* waren. Es ist wahrscheinlich, dass die Schwankungen in der LG Platte noch viel kleiner waren (schwache thermische Leitfähigkeit des Quarzes).

IV. Mehrere Absorptionsrohre aus Siborglas (Länge: 41 bis 42 cm. Durchmesser: 3 bis 4 cm) wurden verwendet. Jedes war mit einem Ansatzrohr versehen, das die Regelung des Druckes des gesättigten Joddampfes gestattete. Die Absorptionrohre wurden, bevor man das Jod (Kahlbaum) hineindestillierte, mehr als zwölf Stunden in einem elektrischen Ofen unter gleichzeitiger Einhaltung des Hochvakuums erhitzt. Um die Lichtzerstreuung zu vermindern, waren die Rohre von aussen geschwärzt.

V. Als Zusatzgase dienten Stickstoff und Argon. Stickstoff wurde aus Natriumazid entwickelt, der vorher zwecks Entfernung der adsorbierten Gase erhitzt wurde. Argon wurde von dem Einlassen ins Absorptionsrohr mittels Phosphorpentoxyd getrocknet. Während des Einlassens der Zusatzgases in das Rohr, der Druckmessung (Quecksilbermanometer, 1 mm Messungsfehler) und des Abschmelzens des Rohres wurden die Dämpfe von Quecksilber, Hahnfett und Quecksilberjodid in einem in flüssige Luft getauchtem *U*-Rohr ausgefroren.

VI. Auf jeder Platte wurden, ohne die Lage der LG Platte zu verändern, die Absorption des reinen Joddampfes, diejenige des Joddampfes mit dem Fremdgaszusatz (oft bei zwei verschiedenen Drucken) und manchmal auch der Hintergrund aufgenommen. Das Bild des Hintergrundes wurde ohne das Absorptionsrohr zu entfernen durch Ausfrieren des Jods in flüssiger Luft erhalten. Auf jeder Platte wurden auch mittels eines Zeissschen Platin-Stufenabschwächer Intensitätsmarken angebracht (zu diesem Zwecke wurde selbsverständlich dieselbe grüne *Hg*-

---

[1]) Für die leihweise Überlassung des Beckmannschen Thermometers bin ich Herrn Prof. Dr. W. Świętosławski zum besten Dank verpflichtet.

Linie benutzt). Um möglichst grosse Dispersion (ca. 1 Å/cm) zu haben, wurden die Interferenzbilder in den niedrigsten Ordnungen (die erste und zweite Ordnung) aufgenommen. Zum Photometrieren diente ein Moll-sches Mikrophotometer bei dem grössten zugänglichen Übersetzungsverhältniss (1 : 40). Die Fläche der Schwärzungsverteilungskurve einer einzelnen Absorptionslinie betrug mehrere Quadratzentimeter. Die Intensitätsverteilungskurven wurden immer auf gleiche Intensität des Hintergrundes reduziert und erst dann bestimmte man mit einem Planimeter die Fläche dieser Kurven. Diese Fläche diente als Mass für die Gesamtabsorption der Linie (s. VIII).

VII. Die wichtigste Fehlerquelle scheint in der Schmalheit der Absorptionslinien und in den damit verknüpften, üblichen, photographischen und photometrischen Schwierigkeiten (Korn, Lichtzerstreuung in der Emulsion usw.) zu liegen. Ausserdem verminderten die Lichtzerstreuung im Absorptionsrohr und die obenerwähnte Unberücksichtigung der zwei äusseren Komponenten der grünen Linie beträchtlich die Messungsgenauigkeit. Die Genauigkeit der Ergebnisse ist wegen der grösseren Gesamtabsorption der Linie 3 (s. Ergebnisse) im Vergleich mit der Linie 4, kleiner für dieletztere (etwa 15% für die Linie 3 und 20% für die Linie 4).

VIII. In den gegebenen experimentellen Verhältnissen konnte man die wahre Intensitätsverteilung der Absorptionslinie (und folglich auch ihre Halbwertsbreite) nicht bestimmen und zwar aus folgenden Gründen: die wahre Intensitätsverteilung von sehr schmalen Spektrallinien ist durch das endliche Auflösungsvermögen der LG Platte stark deformiert. Die Berechnung der wahren Intensitätsverteilung W aus der Integralgleichung

$$S\,(\varphi) = \int W(t)\,A\,(\varphi - t)\,dt$$

(S — die experimentell unmittelbar gegebene, „scheinbare" Intensitätsverteilung, A — die „Apparatverteilung") nach einer der approximativen Methoden [1] [2], erschien zwecklos wegen der ungenauen Kenntnis von A und des beträchtlichen Fehlers bei der Bestimmung von S. Dagegen ist die Fläche der wahren Intensitätsverteilung proportional zur Fläche der scheinbaren, was leicht zu beweisen ist [3]).

[1]) L. S. Ornstein und W. R. van Wyk, ZS. f. Phys. *78*, 734, 1932.
[2]) C. Burger und P. H. van Cittert, ZS. f. Phys., *79*, 722, 1932.
[3]) L. S. Ornstein und W. R. van Wyk, l. c.

Ergebnisse.

Die grüne Linie des Quecksilberbogens überdeckt sieben Absorptionslinien des Joddampfes, die von Wood [1]) im Sinne der zunehmenden Wellenlängen nummeriert wurden (Fig. 2). In der Mitte der verbreiterten grünen Linie befinden sich die Linien 3 ($\lambda = 5460{,}74$ Å) und 4 und der Abstand zwischen ihnen beträgt 0,053 Å. Aus obengeschilderten Gründen waren die Messungen nur an diesen zwei Linien möglich.

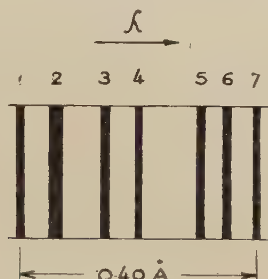


Fig. 2.

Die Aufnahmen wurden bei drei Druckwerten des Stickstoffs (40, 98, 132 mm *Hg*) und bei einem Druckwert des Argons (121 mm *Hg*) ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I und der Fig. 3 zusammengefasst. Die Einheiten wurden willkürlich gewählt und sind für jede Linie verschieden. Als Einheit wurde für jede Linie ihre Gesamtabsorption bei

Tabelle I.

	N_2 in mm *Hg*				*Ar* in mm *Hg*	
	0	40	98	132	0	121
Linie 3	1,00	1,29	1,77	2,18	1,00	1,83
Linie 4	1,00	1,02	1,24	1,66	1,00	1,28

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. (6), *35*, 236, 1918.

0,194 mm *Hg* Druck des gesättigten Joddampfes und bei 41,8 cm Dicke der Absorptionsschicht angenommen. Da der obenangegebene Druck des Joddampfes nicht bei allen Aufnahmen eingehalten werden konnte, so war

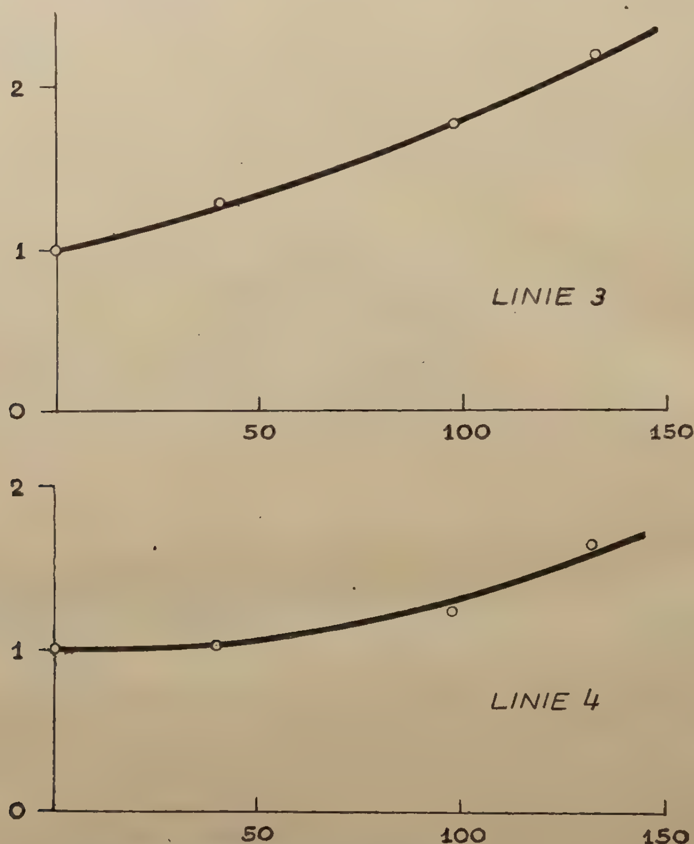


Fig. 3. — Abszisse: Stickstoffdruck in mm *Hg*.
Ordinate: Gesamtabsorption in willkürlichen Einheiten.

es notwendig entsprechnde Korrekturen einzuführen. Der Verlauf des Druckes des gesättigten Joddampfes als Funktion der Temperatur ist ziemlich gut bekannt[1]), somit ist auch das Verhältnis der Zahl der absorbierenden Moleküle bei zwei verschiedenen Druckwerten des Joddampfes gegeben (selbstverständlich nur wenn das Gesetz von Beer gültig bleibt, was jedoch für die hier in Frage kommenden Drucken von Koehler[2])

[1]) C. P. Baxter, C. H. Hickey, W. C. Holmes, J. Am. Chem. Soc., *29*, 127, 1907.

[2]) J. F. Koehler, l. c.

mit grosser Genauigkeit festgestellt wurde). Die Gesamtabsorption der Linie im Falle der Dispersionsverteilung und für dicke Schichten ist [1]):

$$A = const. \sqrt{Ndf\gamma}, \tag{1}$$

wo N — die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, d — die Dicke der Absorptionsschicht, f — „die Oszillatorstärke" und γ — die Dämpfungskonstante bedeuten (letztere ist zahlenmässig der in Kreisfrequenzskala ausgedrückten Halbwertsbreite gleich).

Um die Brauchbarkeit der Formel (1) zur Korrekturberechnung zu prüfen, wurden Aufnahmen der Gesamtabsorption bei den Druckwerten gemacht, welche den Temperaturen $0^\circ\,C$ und $15{,}7^\circ\,C$ entsprechen. Es wurde festgestellt, dass die Gesamtabsorption in dem zweiten Falle 2,6 mal grösser, als im ersten war. Aus der Formel (1) ergibt sich ein Verhältnis von 2,2. Die Übereinstimmung kann als gut betrachtet werden, wenn man bedenkt, dass die Genauigkeit der bei $0^\circ\,C$ ausgeführten Messung sehr zweifelhaft ist (die Absorption ist sehr schwach). Die Korrektur wurde infolgedessen nach Formel (1) ermittelt; auch bei Berechnung der Korrektur für die Schichtdicke wurde dieselbe Formel angewendet. In den in der Tafel 1 angegebenen Zahlenwerten sind diese beiden Korrekturen berücksichtigt.

Ausser den angeführten seien hier noch folgende qualitative Feststellungen erwähnt:

Der Zuwachs der Gesamtabsorption ist hier eine Folge der wirklichen Verbreiterung der Absorptionslinie, da die Änderung des Maximalwertes der Absorption sehr klein ist und innerhalb der Fehlergrenzen bleibt (im Falle der Dispersionsverteilung sollte eine Verminderung des Absorptionsmaximums erwartet werden). Ebenfalls wurde eine Verbreiterung derjenigen Absorptionslinien festgestellt, welche infolge der Überlagerung der Ordnungen nicht gemessen werden konnten (Linien 2, 5 und 6 in Woodschen Nummerierung).

Diskussion der Ergebnisse.

Die festgestellte Verbreiterung von Absorptionslinien des Joddampfes in der Anwesenheit von Stickstoff und Argon, sowie die damit verbundene Zunahme der Gesamtabsorption deren Grössenordnung von der Natur des Zusatzgeses unabhängig ist, sind mit den globalen Messungen der

---

[1]) R. Ladenburg und F. Reiche, Ann. der Phys. (4), *42*, 181, 1913

Absorptionszunahme von Kondratjew und Polak[1]) in Übereinstimmung. Somit ist anzunehmen, dass sich in die Koehlersche[2]) Messungen ein Fehler eingeschlichen hat. dessen Natur unbekannt ist.

Die Ursachen der beobachteten Verbreiterung können verschieden sein, jedoch kommen hier wahrscheinlich hauptsächlich zweí Mäglichkeiten in Frage: die Lorentzverbreiterung und die Prädissoziationsverbreitung.

Die Joddampffluoreszenz wird sowohl von Stickstoff wie von Argon ausgelöscht und „überführt". Sollte der Mechanismus dieser Auslöschung ausschliesslich auf Stössen zweiter Art beruhen, so wären in der Absorption. zumindestens als erste Annäherung, Verbreiterungen vom Lorentz-Typus zu erwarten. Auch die die Fluoreszenz überführenden Stösse (erster und zweiter Art) sollten Lorentzverbreiterungen bedingen. Dann ist bekanntlich die Dämpfungskonstante γ gleich der Summe

$$\gamma = \gamma_0 + kp. \tag{2}$$

wo das zweite Glied auf der rechten Seite die Proportionalität zwischen der Stossbreite und dem Druck des Fremdgases ausdrückt, und γ_0 eine Konstante ist, die der natürlichen Breite der Linie sowie der eventuellen durch Stösse mit den eigenen Molekülen hervorgerufenen Verbreiterung entspricht. Danach müsste die Abhängigkeit der Gesamtabsorption der Linie vom Druck des Fremdgases, mit Rücksicht auf (1) und (2) wie folgt geschrieben werden:

$$A = const. \sqrt{\gamma_0 + kp}. \tag{3}$$

Die Gleichung (3) stimmt mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit durchaus nicht überein. Die Gesamtabsorption nimmt mit dem Druck des Stickstoffs viel schneller (für die Linie 4 gilt das von $p = 50$ mm Hg an) zu, als es sich aus der Formel (3) ergeben würde. Es wäre somit anzunehmen. in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Loomis und Fuller[3]), von Turner[4]), sowie von Kondratjew und Polak[5]), dass die Auslöschung der Joddampffluoreszenz hauptsächlich eine Folge der Prädissoziation der Jodmoleküle ist, die durch Stösse mit den Fremdgasmolekülen ermöglicht wird (S. Einleitung).

---

[1]) V. Kondratjew und L. Polak, l. c.
[2]) I. F. Koehler, l. c.
[3]) F. W. Loomis und H. Fuller, l. c.
[4]) L. A. Turner, Phys. Rev., *41*, 627, 1932.
[5]) V. Kondratjew und L. Polak, l. c.

Wie es von Rice[1]) nachgewiesen wurde, ist die Intensitätsverteilung in der Absorptionslinie im Falle der Prädissoziation ebenfalls eine Dispersionsverteilung, sodass die Formel (1) weiter gültig bleibt.

Man könnte also eine Abhängigkeit der Form

$$\gamma = \alpha + \beta p + f(p) \tag{4}$$

annehmen, wo α und β Konstante, $f(p)$ dagegen — eine monoton wachsende Funktion ist. Die zwei ersten Glieder der rechten Seite der Gleichung (4) entsprechen der Gleichung (2), dagegen wäre das dritte Glied der Prädissoziation zuzuschreiben. Somit wäre die beobachtete Verbreiterung der Absorptionslinien eine Überlagerung der Lorentzverbreiterung (welcher in der Fluoreszenz die „Überführung" derselben entsprechen konnte) und der Prädissoziationsverbreiterung (welcher die Auslöschung der Fluoreszenz entsprechen würde). Die Abhängigkeit der Dämpfungskonstante γ vom Wirkungsquerschnitt der Fremdgasmoleküle findet in den Konstanten β und auch wahrscheinlich in $f(p)$ ihren Ausdruck. (Der Wirkungsquerschnitt kann wohl für die Lorentzverbreiterung ein anderen sein als für die Prädissoziationsverbreiterung). Bei der angeführten Deutung müsste $f(p)$ auch von der Quantenzahl J abhängen, da im Falle der Prädissoziation die Verbreiterung der Rotationslinien meistens eine Funktion der Zahl J ist.

Noch eine Bemerkung sei hier gemacht. Es wurde in der vorliegenden Arbeit gefunden, dass die Zunahme der Gesamtabsorption der zu Absorptionsbande (26,0) gehörenden Linie 3, bei dem gegebenen Fremdgasdrucke, wesentlich grösser ist als diejenige der zu Bande (28,0) gehörenden Linie 4. Nun ist anderseits von Kondratjew und Polak[2]) festgestellt worden, dass die Absorptionszunahme der Bande (28,0) grösser ist als diejenige der Bande (26,0). Man könnte hierin einen Widerspruch zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und der Untersuchungen von Kondratjew und Polak ersehen. Jedoch haben die letztgenannten Verfasser die Absorption in den Punkten bestimmt, die den Zentren der Absorptionsbanden entsprechen, dagegen sind die Abstände der Linien 3 und 4 von der betreffenden Bandenkanten nicht gleich: die Linie 3 liegt viel näher der Kante ihrer Bande als die Linie 4 der ihrigen. Bei der Berücksichtigung der Abhängigkeit der Verbreiterung von der Zahl J darf man wohl annehmen, dass dieser Widerspruch nur scheinbar ist und sogar als ein indirekter Beweis solcher Abhängigkeit angesehen werden kann.

---

[1]) O. K. Rice, Phys. Rev., *35*, 1551, 1930.

[2]) V. Kondratjew und L. Polak, l. c.

Zusammenfassung.

1. Mit Hilfe einer Lummer-Gehrkeschen Platte ist die Absorption von zwei Rotationslinien (die verbreiterte grüne *Hg*-Linie als Hintergrund) des Joddampfes bei mehreren Druckwerten des zugemischten Stickstoffs und bei einem Druckwert des Argons untersucht worden.

2. Es hat sich erwiesen:

a) dass für jede Linie die Gesamtabsorption bei der Anwesenheit von Stickstoff, sowie von Argon, zunimmt,

b) dass die Abhängigkeit der Gesamtabsorption vom Druck des Zusatzgases für jede Linie einen etwas verschiedenen Verlauf aufweist.

3. Eine kurze Diskussion der Resultate wird gegeben.

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und die wertvollen Ratschläge während ihrer Ausführung herzlichst danken.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Eingegangen am 11. September 1934.

Faterson Aniela.

Über die Reemission in der Bandenfluoreszenz des *Hg*-Dampfes.

Reemisja we fluorescencji pary rtęci.

Streszczenie.

Zjawisko reemisji zostało stwierdzone poraz pierwszy przez Kapuścińskiego[1]): w obszarze fluktuacyjnych pasm fluorescencji cząsteczkowej pary kadmu każdy prążek pobudzający zostaje wypromieniowany ze znacznem natężeniem. Wobec głębokiej analogji pomiędzy widmami par *Hg* i *Cd*, przystąpiono do zbadania, czy reemisja występuje również w obszarze pasm fluktuacyjnych pary *Hg* (2300—2000 Å). Badania przeprowadzono przy temp. pary przegrzanej około 450° *C* i pod ciśnieniem około 100 mm. Fluorescencję wzbudzano światłem iskier *Cd* i *Zn*. W części długofalowej rozpatrywanych pasm reemisja nie występuje ze względu na słabą absorbcję. Natomiast w krótkofalowym obszarze silnego pochłaniania cząsteczkowego stwierdzono reemisję 3 prążków iskry *Zn:* 2064 Å. 2100 Å, 2139 Å, oraz prążka iskry *Cd:* 2144 Å.

Związek badanego zjawiska z absorbcją cząsteczkową, jak również znaczna odległość (rzędu 300 Å) prążków reemitowanych od rezonansowego, wskazuje na cząsteczkowe pochodzenie reemisji.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 10 września 1934.

---

1) Kapuściński, ZS. f. Phys., *41*, 241, 1927.

Die Bandenspektren der *Hg*- und *Cd*-Dämpfe gehören zu demselben Typus von Spektren schwerer Moleküle mit schwacher van der Waalsscher Bindung. Ein solches Molekül ist in normalem Zustand von kurzer Lebensdauer; es entsteht für kurze Zeit beim Zusammenstoss zweier Atome von genügend grosser kinetischer Energie. Seine Energie wird durch eine Potentialkurve mit schwach ausgeprägtem Minimum dargestellt. Für solche Partikeln ist das Auftreten von Fluktuationsbanden in Emission und Absorption charakteristisch. welche Übergängen vom kurzdauernden Normalzustand zu einem erregten Zustand von verhältnismässig grosser Dissoziationsenergie entsprechen.

Ein interessantes Beispiel von Fluktuationsbanden stellen die Fluoreszenzbanden dar, die im *Hg*-Spektrum (Steubing) und im *Cd*-Spektrum (van der Lingen) an der langwelligen Seite der Resonanzlinie $1^1S - 2^1P$ auftreten. Die Steubingsche Bande reicht von 2300 Å bis zur Resonanzlinie 1849 Å. Die van der Lingensche Bande erstreckt sich im Gebiet von 3000 — 2280 Å.

Für die Emission der erwähnten Banden sind diejenigen Moleküle verantwortlich, deren erregter Elektronenzustand ein Atom im Normalzustand und ein Atom im 2^1P Zustand als Zerfallsprodukte liefert.

In der van der Lingenschen Bande hat Kapuściński[1]) die Erscheinung der Reemission aufgefunden, die darin besteht, dass jede die Fluoreszenz erregende Linie mit grosser Intensität ausgestrahlt wird. Unter den verwaschenen Banden heben sich die reemittierten Linien scharf hervor. Terenin und Eliashevich[2]) haben das Auftreten einer analogen Erscheinung im Fluoreszenzspektrum des *Hg*-Dampfes in der Nähe der Resonanzlinie aufgefunden, und zwar haben sie die Reemission der *Al*-Funkenlinien 1854, 1864, 1935, 1990 Å festgestellt.

Frank[3]) verknüpft diese Erscheinung mit der Streuung an Atomen, welche durch die anomale Dispersion in der Nähe der Resonanzlinie hervorgerufen ist. Diese Deutung ist jedoch zur Reemission in der van der Lingenschen Bande (*Cd*) nicht anwendbar. Eine Reihe von Experimenten scheint darauf hinzuweisen, dass in diesem Fall die Träger der Reemission die Moleküle sind. Infolge der weitgehenden Analogie zwischen der van der Lingenschen und der Steubingschen Bande, scheint die Annahme berechtigt, dass die Reemission in beiden Banden derselben Ursache zuzuschreiben ist.

---

[1]) Kapuściński, ZS. f. Phys., *41*, 241, 1927.

[2]) Terenin and Eliashevich, Nature, *125*, 856, 1930.

[3]) Frank, Phys. Zs. d. Sowjetunion, *4*, *4*, 1933.

Um zu zeigen, dass die Annahme eines Zusammenhanges zwischen der Erscheinung der anomalen Dispersion und der Reemission in diesem Falle unbegründet zu sein scheint, wurde nach der Reemission in der Steubingschen Bande in den Teilen gesucht, wo der Einfluss der Resonanzlinie auf die Emissionserscheinungen infolge der grossen Entfernung von der Resonanzlinie wenig wahrscheinlich ist.

Die angewendete Apparaturanordnung und der Verlauf der Untersuchungen waren folgende:

Das Quarzgefäss mit dem zu untersuchenden *Hg*-Dampf bestand aus zwei Teilen: dem eigentlichen Zylindergefäss und einem Ansatzrohr, die unabhängig voneinander in zwei elektrischen Öfen geheizt wurden. Die Temperatur im Ansatzrohr regelte den Druck des im Zylindergefäss überhitzten *Hg*-Dampfes. Die endgültigen Versuche wurden bei einer Temperatur des *Hg*-Dampfes von ungefähr 450°*C* und einem Druck von ungefähr 100 mm (Temperatur im Druckofen etwa 260°*C*) ausgeführt. Die Fluoreszenz wurde mit dem *Cd*- und *Zn*-Funken erregt. Als Spektralapparat wurde ein Quarzspektrograph von Fuess engewandt, dessen Dispersion ungefähr 20 Å / mm betrug. Die photographischen Platten („Opta" von Lumière) wurden mit Transformatoröl auf das kurzwellige Ultraviolett sensibilisiert. Die Expositionszeit betrug 3—4 Stunden.

Es wurde keine Reemission im langwelligen Spektralgebiet der untersuchten Bande festgestellt, da ihr schwache Absorption entspricht. Dagegen im Gebiet starker Absorption im kurzwelligen Teil der Bande wurde die Reemission von 3 Zinklinien, 2139 Å, 2100 Å, 2064 Å und der Cadmiumlinie 2144 Å aufgefunden. Um das von den Gefasswänden stammende Streulicht zu eliminieren, wurde eine Aufnahme bei kaltem Druckofen und sonst unveränderten Versuchsbedingungen mit 5-stündiger Expositionszeit gemacht. In diesem Fall war bei Einstrahlung des *Zn*-Funkens im sichtbaren Gebiet und im langwelligen Ultraviolett das Streulicht stärker als bei Fluoreszenzaufnahmen—wie aus einem Vergleich der Photometerkurven (1a) und (1b) (Fig. 1) ersichtlich ist. Es wurde nämlich das Fluoreszenzspektrum von der Streulinie 2502 Å an bis zum kurzwelligen Ende der Steubingschen Bande (1a) und derselbe Abschnitt des Streulichtspektrums allein (1b) durchphotometriert. Die Photometerkurve 1b weist keine Spur von Streuung der reemittierten Linien 2139 Å, 2100 Å und 2064 Å auf, was der starker Absorption des Spektrographen und der kleinen Plattenempfindlichkeit in diesem Wellenlängenbereich zuzuschreiben ist. Dagegen ist das mittels eines Stufenabschwächers bestimmte Intensitätsverhältnis der Linie 2502 Å im (1a) und in (1b) gleich 1,15.

Bei Erregung mit dem *Cd*-Funken ist es nicht gelungen, die Streuung der reemittierten Linie 2144 Å gänzlich zu vermeiden.

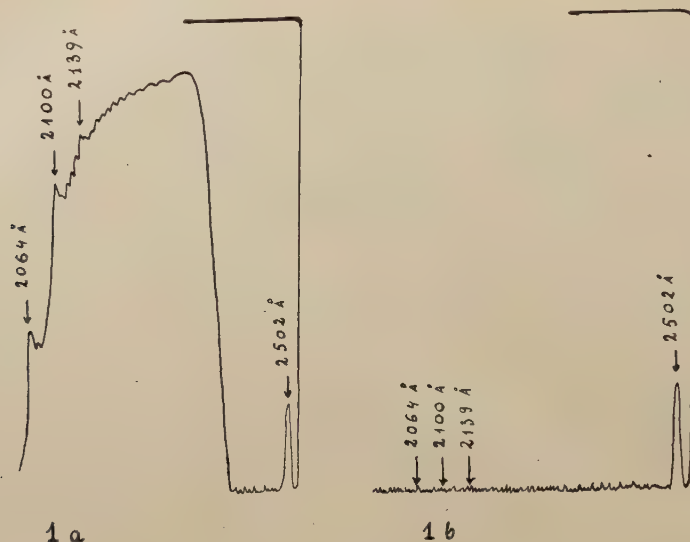


Fig. 1.

Die Photometerkurven (2a) und (2b) (Fig. 2) stellen die mit dem *Cd*-Funken erregte Fluoreszenzbande und die gestreuten Linien 2144 Å und 2195 Å dar. Aus den Kurven ergibt sich ohne weitere Rechnung, dass die Linie

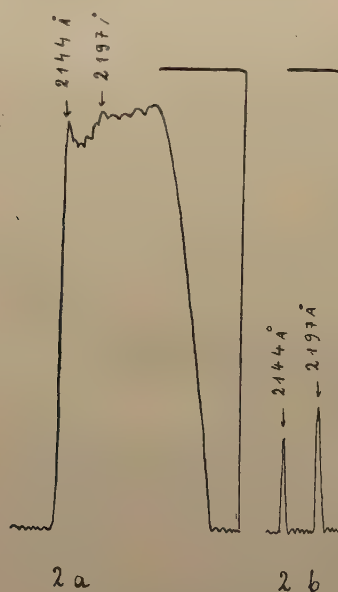


Fig. 2.

2144 Å reemittiert, während die Linie 2195 Å wahrscheinlich nur gestreut wird. Die mit dem Stufenabschwächer bestimmten Intensitätswerte zeigen, dass für die Linie 2144 Å das Streulicht etwa 10% der Gesamtintensität, für die Linie 2195 Å dagegen etwa 80% beträgt. Die Linie 2195 Å wird also gar nicht, oder nur in sehr kleinem Mass reemittiert.

Die theoretische Deutung der Erscheinung der Reemission bietet Schwierigkeiten. Es scheint jedoch keinem Zweifel zu unterliegen, dass die Träger der Reemission die Dampfmoleküle sind. Dafür sprechen folgende Tatsachen:

1) Die Reemission tritt im Gebiet starker Bandensabsorption auf und wird von Bandenfluoreszenz begleitet. Dabei geht der Einfluss der Temperatur, wie auch des Druckes für die Fluoreszenz und Reemission in analoger Richtung.

2) Die im Bereich der van der Lingenschen Bande im *Cd*-Dampf liegenden reemittierten Linien weisen, wie Sosnowski gezeigt hat [1]), einen, demjenigen der Bande gleichen, Polarisationsgrad auf.

Die Deutung der Reemission als Streuung an Atomen, die durch die anomale Dispersion hervorgerufen ist, scheint wenig wahrscheinlich zu sein, hauptsächlich in Hinsicht auf die grosse Entfernung (von der Grössenordnung 300—200 Å) der reemittierten Linien von der Resonanzlinie.

Herrn Prof. Dr. St. Pieńkowski bin ich für Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein ständiges Interesse und die wertvollen Ratschläge während der Ausführung derselben, zu herzlichstem Dank verpflichtet.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Eingegangen am 10. September 1934.

---

1) Sosnowski, C. R. *195*, 224, 1932.

Felix Joachim Wiśniewski.

Remarque sur la théorie du mouvement de deux particules électrisées.

Uwaga o teorji ruchu dwu cząstek naelektryzowanych.

Streszczenie.

W pracy poniższej jest rozważany ruch dwu cząstek naelektryzowanych, które posiadają jednocześnie momenty magnetyczne.

Jeżeli przyjmiemy, że ruch odbywa się zgodnie z mechaniką uogólnioną autora, oraz zgodnie z zasadą zachowania ruchu środka ciężkości układu, to pomiędzy ładunkami e' i e'' a rzutami na oś s ich momentów magnetycznych μ' i μ'', będziemy mieli związek

$$e'\mu_s'' = e''\mu_s',$$

który pokazuje, że składowe momentu magnetycznego każdej cząstki są proporcjonalne do ładunków tych cząstek.

Inaczej mówiąc, momenty cząstek jednoimiennych mają te same kierunki, a różnoimiennych kierunki przeciwne.

Dalej można wykazać, że jeżeli momenty magnetyczne ładunków dodatnich mają ten sam kierunek co oś ruchu wirowego cząstek naokoło środka ciężkości, to przy małych odległościach wzajemnych cząstek zakreślają one orbity zamknięte naokoło wspólnego środka ciężkości tak, jak gdyby się przyciągały.

Zupełnie to samo ma miejsce dla ładunków ujemnych, o ile ich momenty magnetyczne mają kierunek przeciwny kierunkowi osi ruchu obrotowego dookoła środka ciężkości.

W obydwu przypadkach cząsteczki jednoimienne tworzą budowle o rozmiarach skończonych tak, że cząsteczki bez akcji zewnętrznej nie mogą się oddalać od siebie na odległość nieskończenie wielką.

Jeżeli momenty i oś mają kierunki odwrotne niż podane wyżej, to wzmiankowane twory są niemożliwe.

Daje nam to obraz tworów zbudowanych z cząstek o ładunkach jednoimiennych, które zdają się występować w naturze.

Rękopis otrzymany dn. 13 września 1934.

Dans la note présente on va appliquer la mécanique généralisée de l'auteur aux mouvements de deux particules électrisées qui sont en même temps douées des moments magnétiques.

On verra alors que sous certaines conditions deux particules électrisées de même signe qui se repoussent à grande distance, forment, si elles sont à très petite distance l'une de l'autre, des édifices dont les dimensions ont un maximum qui ne peut être surpassé.

La structure envisagée peut être traitée comme image des noyaux formées des particules du même signe.

Dans le cas du mouvement de deux particules la fonction de Hamilton s'écrit:

$$H = \frac{1}{2m'}\left\{p_1'^2 + p_2'^2 + p_3'^2\right\} + \frac{1}{2m''}\left\{p_1''^2 + p_2''^2 + p_3''^2\right\} + \\ + \frac{2\pi}{h}\left\{M_1' p_1' + M_2' p_2' + M_3' p_3'\right\} + \frac{2\pi}{h}\left\{M_1'' p_1'' + M_2'' p_2'' + M_3'' p_3''\right\} + U. \tag{1}$$

En utilisant les équations:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q},$$

on trouve:

$$p_i' = m' \dot{x}_i' - \frac{2\pi}{h} m' M_i'; \; p_i'' = m'' \dot{x}_i'' - \frac{2\pi}{h} m'' M_i'',$$

et

$$\begin{aligned}\frac{dp'_s}{dt} &= -\frac{2\pi}{h}\sum_{k=1}^{k=3} p'_k \frac{\partial M'_k}{\partial x'_s} - \frac{2\pi}{h}\sum_{k=1}^{k=3} p''_k \frac{\partial M''_k}{\partial x'_s} - \frac{\partial U}{\partial x'_s},\\ \frac{dp''_s}{dt} &= -\frac{2\pi}{h}\sum_{k=1}^{k=3} p'_k \frac{\partial M'_k}{\partial x''_s} - \frac{2\pi}{h}\sum_{k=1}^{k=3} p''_k \frac{\partial M''_k}{\partial x''_s} - \frac{\partial U}{\partial x''_s},\end{aligned} \tag{2}$$

où $s = 1, 2, 3$.

En ajoutant les deux expressions précédentes on trouve:

$$\frac{d(p'_s + p''_s)}{dt} = -\frac{2\pi}{h}\sum_{k=1}^{k=3} p'_k\left(\frac{\partial M'_k}{\partial x'_s} + \frac{\partial M'_k}{\partial x''_s}\right) - \frac{2\pi}{h}\sum_{k=1}^{k=3} p''_k\left(\frac{\partial M''_k}{\partial x'_s} + \frac{\partial M''_k}{\partial x''_s}\right) - \left(\frac{\partial U}{\partial x'_s} + \frac{\partial U}{\partial x''_s}\right). \tag{3}$$

Si M'_i, M''_i ainsi que U sont fonctions de $(x'_s - x''_s)$, on a

$$\frac{\partial M'_i}{\partial x'_s} + \frac{\partial M'_i}{\partial x''_s} = 0; \quad \frac{\partial M''_i}{\partial x'_s} + \frac{\partial M''_i}{\partial x''_s} = 0; \quad \frac{\partial U}{\partial x'_s} + \frac{\partial U}{\partial x''_s} = 0.$$

En tenant compte de ces relations dans l'expression de (3), il suit:

$$\frac{d(p'_s + p''_s)}{dt} = 0,$$

d'où en intégrant on obtient la relation:

$$p'_s + p''_s = C^{te} \tag{3a}$$

qui exprime la conservation des composantes de la quantité du mouvement.

En introduisant dans (3a) les expressions de p'_s et p''_s on trouve:

$$m'\dot{x}'_s + m''_s\dot{x}''_s - \frac{2\pi}{h}\left(m'M'_s + m''M''_s\right) = C^{te}. \tag{3b}$$

Si l'on admet en outre le principe de la conservation du mouvement

du centre de gravité, on doit poser:

$$m' \dot{x}'_s + m'' \dot{x}''_s = C^{te}. \tag{4}$$

En tenant compte de (4) dans (3b) on obtient pour M'_s et M''_s les équations suivantes à satisfaire:

$$m' M'_s + m'' M''_s = C^{te}. \tag{5}$$

Si l'on prend comme origine des axes le centre de gravité des deux particules, on doit poser:

$$m' \dot{x}'_s + m'' \dot{x}''_s = 0; \quad p'_s + p''_s = 0. \tag{4a}$$

M'_s et M''_s doivent alors satisfaire l'équation:

$$m' M'_s + m'' M''_s = 0. \tag{6}$$

En introduisant les expressions de p'_s et p''_s dans (2), on trouve:

$$\begin{aligned}
m' \ddot{x}'_s &= -\frac{2\pi}{h} m' \left[\dot{x}' \, rot \, M'\right]_s + \frac{2\pi}{h} \sum_{k=1}^{k=3} \left(m' \frac{\partial M'_s}{\partial x''_k} - m'' \frac{\partial M''_s}{\partial x'_k}\right) \dot{x}''_k - \\
&\quad - \frac{2\pi^2}{h^2} m' \frac{\partial (M'^2 + M''^2)}{\partial x'_s} - \frac{\partial U}{\partial x'_s}, \\
m'' \ddot{x}''_s &= -\frac{2\pi}{h} m'' \left[\dot{x}'' \, rot \, M''\right]_s + \frac{2\pi}{h} \sum_{k=1}^{k=3} \left(m'' \frac{\partial M''_s}{\partial x'_k} - m' \frac{\partial M'_s}{\partial x''_s}\right) \dot{x}'_k - \\
&\quad - \frac{2\pi^2}{h^2} m'' \frac{\partial (M'^2 + M''^2)}{\partial x''_s} - \frac{\partial U}{\partial x''_s}.
\end{aligned} \tag{7}$$

En désignant par A'_s et par A''_s les composantes des potentiels vecteurs et en les introduisant dans (7) à l'aide des relations:

$$M'_s = -\frac{h}{2\pi m'} \frac{e' A'_s}{c}; \quad M''_s = -\frac{h}{2\pi m''} \frac{e'' A''_s}{c}, \tag{8}$$

on trouve:

$$m'\ddot{x}'_s = \frac{e'}{c}\left[\dot{x}' \, rot\, A'\right]_s - \frac{1}{c}\sum_{k=1}^{k=3}\left(e'\frac{\partial A'_s}{\partial x''_k} - e''\frac{\partial A''_s}{\partial x'_k}\right)\dot{x}''_k -$$

$$- \frac{1}{2m'c^2}\cdot\frac{\partial}{\partial x'_s}\left(e'^2A'^2 + e''^2A''^2\right) - \frac{\partial U}{\partial x'_s},$$

$$m''\ddot{x}''_s = \frac{e''}{c}\left[\dot{x}'' \, rot\, A''\right]_s - \frac{1}{c}\sum_{k=1}^{k=3}\left(e''\frac{\partial A''_s}{\partial x'_k} - e'\frac{\partial A'_s}{\partial x''_k}\right)\dot{x}'_k - \tag{7a}$$

$$- \frac{1}{2\,m''c^2}\,\frac{\partial}{\partial x''_s}\left(e'^2A'^2 + e''^2A''^2\right) - \frac{\partial U}{\partial x''_s}.$$

Les expressions (7a) montrent que deux particules électrisées agissent l'une sur l'autre avec une force mécanique de nature magnétique égale à:

$$F'_s = \frac{e'}{c}\left[\dot{x}' \, rot\, A'\right]_s - \frac{1}{c}\sum_{k=1}^{k=3}\left(e'\frac{\partial A'_s}{\partial x''_k} - e''\frac{\partial A''_s}{\partial x'_k}\right)\dot{x}''_k -$$

$$- \frac{1}{2m'c^2}\cdot\frac{\partial}{\partial x'_s}\left(e'^2A'^2 + e''^2A''^2\right). \tag{9}$$

Le premier terme de l'expression de F'_s c'est la force mécanique classique de nature magnétique.

Dans la suite on va s'intéresser spécialement au cas de deux particules électrisées dont chacune, posède, outre la charge respective e' et e'', un moment magnétique respectif μ' et μ''.

En tenant compte dans ce qui va suivre seulement des potentiels vecteurs dû aux moments magnétiques des corpuscules et en négligeant les parties dûes à leurs vitesses de translation, on doit poser:

$$A'_s = \frac{\mu''_k(x'_i - x''_i) - \mu''_i(x'_k - x''_k)}{r^3}\,;\quad A''_s = \frac{\mu'_k(x''_i - x'_i) - \mu'_i(x''_k - x'_k)}{r^3}, \tag{10}$$

où $s = 1, 2, 3;\quad s \neq k \neq i,$

et

$$r^2 = \sum_{k=1}^{k=3} (x'_k - x''_k)^2.$$

En tenant compte de (8) dans l'expression de $(\dot{p}'_s + \dot{p}''_s)$ et en introduisant les expressions (10) de A'_s et A''_s, on obtient les équations:

$$\dot{p}'_s + \dot{p}''_s = m'\ddot{x}'_s - m''\ddot{x}''_s - \frac{(e'\mu''_k - e''\mu'_k)(x'_i - x''_i) + (e''\mu'_i - e'\mu''_i)(x'_k - x''_k)}{c \cdot r^3} = 0. \quad (11)$$

En tenant compte de (4a) dans l'équation (11) on trouve:

$$(e'\mu''_s - e''\mu'_s)(x'_j - x''_j) + (e''\mu'_j - e'\mu''_j)(x'_s - x''_s) = 0.$$

où $s \neq j$ et $s = 1, 2, 3$.

Si l'on admet que les moments des particules ne dépendent pas de leurs distances mutuelles, on doit admettre les relations suivantes entre e', e''; μ'_s, μ''_s:

$$e'\mu''_s = e''\mu'_s. \quad (12)$$

En tenant compte de la relation (12) dans les expressions de A'_s et A''_s, on trouve:

$$e'A'_s + e''A''_s = 0. \quad (13)$$

L'équation (12) exprime que les moments magnétiques de deux particules électrisées sont proportionnelles aux charges des particules et que les directions des moments des particules de même signe sont les mêmes, tandis que les directions des moments sont opposées si les particules ont des charges de signes différents.

Nous allons passer à la solution des équations du mouvement de deux particules ne supposant que le mouvement a lieu dans un plan.

Comme ceci n'est possible que si les moments magnétiques sont perpendiculaires au plan du mouvement, il faut poser si l'on prend le plan $(x_1\ x_2)$ pour plan du mouvement:

$$\mu'_1 = \mu''_1 = \mu''_2 = \mu''_2 = 0; \quad \mu'_3 = \mu; \quad \mu''_3 = \mu''.$$

Si l'on prend le centre de gravité du système comme origine des

coordonnées on obtient pour la fonction H de Hamilton l'expression suivante en coordonnées polaires:

$$H = \frac{1}{2m'}\left(p_{\rho}^{'2} + \frac{p_{\varphi}^{'2}}{\rho'^2}\right) + \frac{1}{2m''}\left(p_{\rho}^{''2} + \frac{p_{\varphi}^{''2}}{\rho''^2}\right) - \frac{e'}{m'c}\left(p'_{\rho} A'_{\rho} + \frac{p'_{\varphi}}{\rho'} A'_{\varphi}\right) -$$

$$- \frac{e''}{m''c}\left(p''_{\rho} A''_{\rho} + \frac{p''_{\varphi}}{\rho''} A''_{\varphi}\right) + \frac{e'e''}{r},$$

puisqu'on a posé:

$$U = \frac{e'e''}{r}, \quad r = \rho' + \rho''.$$

Comme:

$$m'\rho' = m''\rho''; \quad A'_{\rho} = A''_{\rho} = 0; \quad e'A'_{\varphi} = \frac{e'\mu''}{r^2}; \quad e''A''_{\varphi} = \frac{e''\mu'}{r^2},$$

$$p'_{\rho} = m'\dot{\rho}'; \quad p''_{\rho} = m''\dot{\rho}''; \quad m'\rho' = Mr; \quad m''\rho'' = Mr; \quad M = \frac{m'm''}{m' + m''},$$

$$\frac{p'_{\varphi}}{\rho'} = m'\rho'\dot{\varphi} + \frac{e'\mu''}{c}\frac{1}{r^2}; \quad \frac{p''_{\varphi}}{\rho''} = m''\rho''\dot{\varphi} + \frac{e''\mu'}{c}\frac{1}{r^2},$$

on a en posant:

$$P_r = M\dot{r}; \quad P_{\varphi} = Mr^2\dot{\varphi} + \frac{e'\mu''}{c}\frac{1}{r} = Mr^2\dot{\varphi} + \frac{e''\mu'}{c}\frac{1}{r},$$

l'expression suivante pour H:

$$2MH = P_r^2 + \frac{1}{r^2}P_{\varphi}^2 - \frac{e'\mu'' + e''\mu'}{c}\frac{P_{\varphi}}{r^3} + 2M.\frac{e'e''}{r}. \tag{14}$$

Comme:

$$\frac{dP_{\varphi}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \varphi} = 0,$$

il suit que:

$$P_{\varphi} = \Delta.$$

En résolvant (14) par rapport a P_r, on obtient:

$$P_r = \sqrt{2MH - 2M\frac{e'e''}{r} - \frac{\Delta^2}{r^2} + \frac{e'\mu'' + e''\mu'}{c}\frac{\Delta}{r^3}}. \tag{14a}$$

En posant:

$$f(r) = 2MH - 2M\frac{e'e''}{r} - \frac{\Delta^2}{r^2} + \frac{e'\mu'' + e''\mu'}{c}\frac{\Delta}{r^3},$$

on a

$$M\dot{r} = \sqrt{f(r)}.$$

Nous avons ici a distinguer 3 trois cas:

1-o si $(e'\mu'' + e''\mu')\Delta > 0,$

2-o si $(e'\mu'' + e''\mu')\Delta < 0,$

3-o si $(e'\mu'' + e''\mu')\Delta = 0.$

On va en premier lieu envisager le deuxième cas.

Comme alors pour $r = 0$ on a $f(r) < 0$, il suit que les deux corpuscules ne sont pas en état de se trouver à très petite distance l'une de l'autre et par suite aucun édifice stable à petite dimension n'est possible.

En second lieu on va envisager le cas: $(e'\mu'' + e''\mu')\Delta > 0$, et on distiguera les sous-cas: $H > 0$; $H = 0$; $H < 0$.

Pour $H < 0$ le polynome $f(r)$ est positif si $r = 0$ et négatif si $r = \infty$. Comme l'équation $f(r) = 0$ a dans le cas envisagé au moins une racine r_1 réelle et positive il suit que si:

$$0 < r < r_1 \quad \text{on a} \quad f(r) > 0,$$
$$r_1 < r < \infty \quad „ \quad f(r) < 0$$

Donc si la distance r de deux particules est plus petite que r_1, elle ne pourra croîre au delà de r_1 qui est la distance maximum de deux particules.

Si $H = 0$, l'équation $f(r) = 0$ a deux racines réelles r_1 et $r_2 = +\infty$. Comme pour $r = 0$ $f(r) > 0$, il résulte que pour

$$0 < r < r_1 \quad \text{on a} \quad f(r) > 0,$$

et pour

$$r_1 < r < \infty \quad \text{on a} \quad f(r) < 0,$$

avec

$$f(r) = 0 \quad \text{pour} \quad r = \infty.$$

Donc si $H = 0$, la distance des particules est plus petite que r_1 ou bien infinie.

Si $H > 0$, l'équation $f(r) = 0$ a deux racines réelles et positives ou bien n'a pas de racines réelles et positives.

On désignera les racines réelles et positives par r_1 et r_2 $(r_2 > r_1)$. Comme pour $r = 0$ $f(r) > 0$ et pour $r = \infty$ $f(r) > o$, il suit que:

si $0 < r < r_1$ on a $f(r) > 0$,

$r_1 < r < r_2$ on a $f(r) < 0$,

$r_2 < r < +\infty$ on a $f(r) > 0$.

La distance entre les deux particules doit être plus petite que r_1 ou plus grande que r_2. Pour une même valeur de l'énergie, deux particules peuvent former deux édifices différents: l'un de dimension très petite, l'autre de dimension très grande.

Le passage de l'un des édifices possible à l'autre est impossible sans agent extérieur.

Dans l'une de ces structures la distance entre les particules demeure constamment plus petite que r_1 et dans l'autre cette distance est plus grande que $r_2 > r_1$, et peut devenir infinie.

Si $f(r)$ n'a pas de racines réelles et positives, $f(r) > 0$ pour: $0 < r < \infty$ et toutes les distances entre les particules sont possibles.

Il suit de la condition:

$$(e' \mu'' + e'' \mu') \Delta > 0$$

que si $e' > 0$ $e'' > 0$, on a:

$$\mu'' \Delta > 0; \quad \mu' \Delta > 0$$

et si $e' < 0$ $e'' > 0$, on a:

$$\mu'' \Delta < 0; \quad \mu' \Delta > 0.$$

Deux particules positives douées de moments magnetiques peuvent former une structure dans laquelle leurs distance est au plus égale à une grandeur très petite r_1, si la direction des moments magnétiques est la même que la direction de l'axe de rotation autour du centre de gravité commun.

Les particules négatives donnent lieu à un édifice identique si la direction de leurs moments magnétiques est opposé à la direction de l'axe de rotation des particules autour de leur centre de gravité

Si $e' > 0$ et $e'' < 0$, la condition:

$$(e' \mu'' + e'' \mu') \Delta > 0$$

exige que

$$\mu'' \Delta > 0; \quad \mu' \Delta < 0.$$

Comme $\Delta > 0$ par hypothèse, il résulte que le moment magnétique de la particule positive doit avoir la même direction que l'axe de rotation autour du centre de gravité et le moment magnétique de la particule négative doit avoir la direction inverse.

Comme les édifices corpusculaires construits avec des particules négatives seulement ne sont pas connus jusqu'à présent, on peut admettre d'après ce qui a été dit que dans un milieu de particules négatives la direction des moments magnétiques de particules doit être la même que la direction de l'axe de rotation autour de leur centre de gravité, puisque alors la structure n'est pas stable et les particules s'éloignent l'une de l'autre.

La même conclusion résulte du fait de l'existence des constructions stables construites avec des particules positives seules.

On peut donc admettre comme postulat qu'en absence d'action extérieure la direction des moments magnétiques des corpuscules négatifs et positifs doit être la même que la direction de l'axe de rotation des particules de leur centre de gravité commun.

S'il existe des structures mixtes construites avec des particules positives et négatives à petite distance l'une de l'autre, il suit de ce qui a été dit plus haut que ceci n'est possible que, si la direction des moments magnétiques des particules négatives est opposée à la direction de l'axe de rotation autour du centre de gravité commun.

Comme cette position du moment magnétique du corpuscule négatif est peu probable d'après ce qui a été dit, il suit que si elle se produit sous l'influence des agents extériers elle doit tendre à prendre la position normale qui a pour suite la rupture des liaisons et l'émission des particules négatives.

Ceci est peut être l'image des explosions des noyaux avec émission de rayons β.

Il résulte de là que la probabilité de rupture des liaisons des électrons négatifs avec le noyaux dépend des agents qui maintiennent la situation anormale des moments magnétiques et est indépendante de l'énergie primitive des électrons même.

La même conclusion a été tirée des faits expérimentaux [1]).

Le troisième cas pour lequel

$$(e' \mu'' + e'' \mu') \Delta = 0,$$

n'est possible que si $\Delta = 0$ ou bien $\mu' = \mu'' = 0$.

Le problème se réduit alors au problème classique de deux corps.

Nous passons maintenant à quelques solutions particulières du problème dans le cas:

$$(e' \mu'' + e'' \mu') \Delta > 0.$$

En premier lieu on va admettre que:

$2M\frac{e'e''}{r}$ est petit vis-à-vis de $\left\{\frac{\Delta^2}{r^2} - \frac{\Delta(e'\mu'' + e''\mu')}{c r^3}\right\}$.

L'équation (14a) s'écrit alors:

$$P_r = M\dot{r} = \sqrt{2MH - \frac{\Delta^2}{r^2} + \frac{\Delta(e'\mu'' + e''\mu')}{c}\frac{1}{r^3}} = \sqrt{f(r)}.$$

Si de plus $\dot{r} = 0$, c'est-à-dire si la distance entre les corpuscules est constante, on aura à résoudre l'équation:

$$f(r) = \frac{\Delta(e'\mu'' + e''\mu')}{c}\frac{1}{r^3} - \frac{\Delta^2}{r^2} + 2MH = 0.$$

Si $H > 0$, cette équation a deux racines réelles et positives au moins pour des petites valeurs de H.

On va résoudre le problème pour $H = 0$ et pour le cas où les deux racines de $f(r) = 0$ sont identiques.

L'énergie correspondante sera H_m. Toute énergie plus grande que H_m correspondera à des distances entre les particules comprises entre 0 et $+\infty$. Pour $H > H_m$ il n'y aura pas de construction stable, car les deux particules pourront s'éloigner l'une de l'autre vers l'infini.

Dans le cas $H = 0$ on a pour la distance r_0 entre les particules l'expression:

$$r_0 = \frac{e'\mu'' + e''\mu'}{\Delta . c}.$$

---

[1]) Gamow: Bau des Atomkernes p. 69, 1932.

Le second cas des racine double de $f(r)$ s'obtient en égalant la dérivée de $f(r)$ à zéro.

En dérivant $f(r)$ par rapport à r et égalant $f'(r)$ à zero on trouve:

$$f'(r) = 2\frac{\Delta^2}{r^3} - 3\frac{\Delta(e'\mu'' + e''\mu')}{c\,r^4} = 0,$$

d'où pour la racine double r_m on obtient:

$$r_m = \frac{3}{2}\frac{e'\mu'' + e''\mu'}{\Delta\,.\,c} = \frac{3}{2}r_o.$$

Pour H_m on obtient alors l'expression:

$$H_m = \frac{2}{27}\cdot\frac{\Delta^4 c^2}{M(e'\mu'' + e''\mu')^2}.$$

En éliminant Δ entre H_m et r_m, on trouve:

$$r_m = \frac{3}{2}\cdot\frac{(e'\mu'' + e''\mu')^{1/2}}{c^{1/2}\sqrt[4]{13{,}5\cdot M\cdot H}}.$$

r_m c'est la plus grande valeur de la plus petite racine de l'équation $f(r) = 0$. Donc

$$r_1 < r_m.$$

En posant maintenant:

$$\mu' = \mu'' = 9\cdot 10^{-21}\cdot s;\quad \Delta = 2\cdot\frac{h}{2\pi}\cdot n = 2{,}08\cdot 10^{-27}\cdot n,$$

$$e' = e'' = 4{,}77\cdot 10^{-10};\quad M = \frac{m}{2} = 4{,}5\cdot 10^{-28},$$

on trouve pour r_o, r_m et H_m les expressions:

$$r_o = 1{,}37\,.\,10^{-13}\frac{s}{n};\quad r_m = 2{,}07\,.\,10^{-13}\frac{s}{n};\quad H_m = 3{,}76\,.\,10^{-12}\,.\,\frac{n^4}{s^2}.$$

Pour r_m en fonction de H_m on trouve:

$$r_m = 0{,}91 \, . \, 10^{-13} \frac{\sqrt{s}}{\sqrt[4]{H_m}}.$$

Pour $H_m > 10^{-6}$ $C. G. S.$ on a

$$r_m < 2{,}84 \, . \, 10^{-12}.$$

Ces valeurs numériques exigent que l'on pose:

$$s = 1; \quad n = 0{,}07.$$

Manuscrit reçu le 13 septembre 1934.

K. Gostkowski.

Über den Einfluss des Kapillarrohrmaterials auf das elektrokinetische Potential.

O wpływie materjału kapilary na potencjał elektrokinetyczny.

Streszczenie.

1. Przy użyciu aparatury, opisanej w jednej z poprzednich prac, zmierzono potencjał elektrokinetyczny w tych samych warunkach dla szkła, parafiny i szelaku.

2. Stwierdzono, że dla parafiny posiada on wartość znacznie mniejszą, a dla szelaku trochę większą, niż dla szkła.

Rękopis otrzymany dn. 13 września 1934.

---

§ 1. *Einleitung.*

Der Einfluss des Materials auf die Erscheinungen der Elektrophorese und Endosmose ist gut bekannt, weil viele Stoffe (wie Glas, Quarz, Schellach, Carborundum, Lycopodium u. s. w. [1]) untersucht worden sind.

Der Einfluss des Kapillarrohrmaterials auf das elektrokinetische Potential hingegen ist nur für manche Glassorten und Quarz [2]) genau geprüft worden.

---

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 434.

[2]) H. Lachs et J. Kronman, Bull. Inter. l'Acad. Polonaise 289, 1925. H. Kruyt und P. Willingen, Kolloid-Zeitschr., 45, 1928.

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Untersuchungen stehen in enger Verbindung mit unseren früheren diesbezüglichen Forschungen. Ihr Ziel bestand in der Untersuchung des Einflusses verschiedener, mit dem Wasser in Berührung stehender Stoffe, auf den Wert des elektrokinetischen Potentials. Solche, unter möglichst umschriebenen Bedingungen ausgeführten Untersuchungen sind sehr erwünscht. Die von uns verwendete Methode [1]) gewährleistet die Unabhängigkeit von den Einflüssen unbekannter Faktoren besser, als die gewöhnlich benutzten Methoden und kann deshalb eine bessere Einsicht in den Aufbau der elektrischen Doppelschicht ermöglichen, was von Bedeutung für die Kolloidphysik ist.

§ 2. *Apparatur und Ausführung der Messungen.*

Die Methode und Apparatur, mit welcher diese Messungen ausgeführt wurden, war dieselbe, wie in vorigen Arbeiten. Es wurde nur ein anderes Kapillarrohr zu diesen Messungen benutzt, von der Länge 80 cm und innerem Radius 0,0443 cm.

Tabelle I.

Kapillarrohr aus	V-Wert in Volt	Mittelwert in Volt	ζ in Volt[2])
Glas	3,93 3,95 3,95	3,94	0,0268
Paraffin	2,93 2,98 2,98	2,96	0,0206
Schellack	4,11 4,26 4,16	4,18	0,0285

Bei der Anwendung dieser Kapillare habe ich den V-Wert des reinen Wassers bestimmt und 3,93, 3,95, 3,95 Volt gefunden.

Dann wurde das Innere dieser Kapillare mit einer sehr dünnen Schicht von Paraffin [3]) überzogen und der V-Wert für Wasser bestimmt.

---

[1]) Malarski i Gostkowski, Acta Physica Polonica *I*, 465, 1932.

[2]) Malarski i Gostkowski, l. c., S. 469.

[3]) Die Reinheit des angewandten Paraffins wurde folgendermassen untersucht: Das reine Wasser wurde in einem paraffinierten Glaskolben 3 Tage vor der Messung aufbewahrt. Hierauf wurde der V-Wert dieses Wassers bestimmt und derselbe Wert, wie für das Wasser aus Quarzkolben gefunden. Zur Kontrolle habe ich noch das Leitvermögen beider Wasser bestimmt und denselben Wert erhalten.

Jetzt habe ich 2,93, 2,98, 2,98 Volt erhalten.

Nachher habe ich das Paraffin entfernt, die Kapillare gereinigt, den V-Wert neuerdings bestimmt und 3,95 Volt gefunden.

Jetzt wurde das Innere der Kapillare mit Schellack überzogen und wieder der V-Wert für dasselbe Wasser bestimmt und 4,11, 4,26, 4,16 Volt gefunden.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle I zusammengestellt.

§ 3. *Zusammenfassung.*

1. Unter denselben Umständen wurde das elektrokinetische Potential für Glas, Paraffin und Schellack bestimmt.

2. Für Paraffin besitzt es einen viel kleineren, für Schellack einen höheren Wert, als für Glas.

Herrn Prof. Dr. T. Malarski spreche ich meinen besten Dank für seine wertvollen Ratschläge aus.

Lwów, III Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Eingegangen am 13. September 1934.

Józef Mazur.

O dwóch różnych stanach cieczy.

Sur deux états différents de liquides.

Sommaire.

L'auteur a exposé les résultats des travaux sur les points de transformation dans les liquides organiques, en connexion avec ses propres études sur le même phénomène. Les recherches dans ce domaine ont été commencées par MM. M. Wolfke et W. H. Keesom qui ont étudié l'hélium. M. A. Smits a essayé d'expliquer théoriquement la possibilité de l'existence de deux états différents de liquides.

La question des points de transformation dans l'éther éthylique, la nitrobenzine et le sulfure de carbone est devenue le sujet de beaucoup de publications; de nombreux auteurs ont confirmé par différentes méthodes l'existence de points de transformation, tandis que d'autres n'en ont pas trouvé.

Il est possible que les conditions pour qu'un point de transformation apparaisse ne sont pas exactement connues. Il faut espérer que des études futures des liquides apporteront la solution définitive de ce problème intéressant.

I Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 14 septembre 1934.

Kwestja istnienia dwóch różnych stanów cieczy zajmowała fizyków oddawna; zagadnieniu temu poświęcono wiele prac zarówno doświadczalnych, jak i teoretycznych; do pierwszych zaliczyć należy przedewszyst-

kiem prace M. Wolfkego i W. H. Keesoma, do drugich prace A. Smitsa[1]).

Już Isnardi wykazał, że maximum przebiegu stałej dielektrycznej w zależności od temperatury dla wielu substancyj, jak eteru etylowego, nitrobenzolu, dwusiarczku węgla, przypada nie w samym punkcie topliwości, lecz w bliskiem jego sąsiedztwie, jednakże jeszcze w fazie ciekłej.

Z prac M. Wolfkego i W. H. Keesoma wynika, że nawet pierwiastek o tak prostej budowie, jak hel, wykazuje w fazie ciekłej ciekawą anomalję, którą najłatwiej można sobie wytłumaczyć, przyjmując istnienie dwóch różnych odmian ciekłych; jest to tak zwana przemiana drugiego rzędu (nazwa wprowadzona przez prof. Ehrenfesta).

Wreszcie z pewnemi przemianami mamy do czynienia w kwasie solnym, metanie, solach amonowych, związkach wodoru z chlorowcami i t. p.

W celu wyjaśnienia istoty zjawisk, zachodzących w ciekłym eterze, dwusiarczku węgla i nitrobenzolu, postanowiłem zbadać wymienione substancje, zwłaszcza, że wiele kwestyj nasuwało pewne wątpliwości, jak np. sprawa asocjacji eteru etylowego, rola punktu, w którym stała dielektryczna osiąga maximum i t. p.

Wzorując się na badaniach lejdejskich, dotyczących helu, przeprowadzonych przez M. Wolfkego i W. H. Keesoma, a następnie przez W. H. Keesoma i jego uczniów, przeprowadziłem nad wymienionemi wyżej cieczami ten sam cykl badań, a mianowicie: wykonano pomiar zależności stałej dielektrycznej i gęstości od temperatury, wyznaczono krzywą ogrzewania ze szczególnem uwzględnieniem okolic punktu zestalenia, wreszcie obliczono polaryzację. Dla wszystkich badanych substancyj stwierdzono istnienie anomalji, a mianowicie:

Dla eteru etylowego	. . . . . .	przy	$-105^\circ C$,
„ nitrobenzolu	. . . .	„	$+9{,}5^\circ C$,
„ dwusiarczku węgla	. . . . .	„	$-90^\circ C$.

Oprócz tego dla eteru etylowego udało się wartość polaryzacji ująć, z uwzględnieniem teorji asocjacji M. Wolfkego, we wzór teoretyczny, a mianowicie:

$$P = Z + \frac{4\pi\eta^2 N}{9kT} e^{-\frac{E}{kT}}$$

---

[1]) Spis wszystkich prac, dotyczących omawianego tematu, podaję w alfabetycznym porządku w końcu niniejszej pracy.

gdzie $Z = 29{,}2$
$\eta = 1{,}22 \cdot 10^{-18}$
N = liczba Avogadry,
k = stała Boltzmanna
$E = 7{,}9 \cdot 10^{-15}$ (energja jednej pary zasocjowanych cząsteczek)

Stopień asocjacji rośnie w miarę spadku temperatury i przy —105°C wynosi 29%.

Sposób oczyszczania wszystkich badanych substancyj był oparty na najnowszych pracach chemików.

Natychmiast po ukazaniu się prac, dotyczących 2-ch faz ciekłych, cały szereg badaczy w wielu laboratorjach świata przystąpił zarówno do powtórzenia niektórych moich pomiarów jak i do prób potwierdzenia istnienia punktu przemiany innemi metodami; w ten sposób wokoło poruszonego tematu powstała cała literatura.

Wszystkie prace, jakie zostały dotąd w tej sprawie opublikowane, dadzą się podzielić na 3 grupy:

a) prace, potwierdzające istnienie punktu przemiany;
b) prace, przeczące istnieniu punktu przemiany,
c) prace o charakterze teoretycznym.

Poniżej podaję zestawienie całej literatury tego zagadnienia według powyżej podanego podziału prac.

Prace potwierdzające:

a) G. W. Stewart, stosując metodę ugięcia promieni X, potwierdza w eterze etylowym i nitrobenzolu wyraźne istnienie punktu przemiany, który zachodzi w sposób raptowny; efekt w nitrobenzolu według opinji Stewarta występuje słabiej niż w eterze.

b) Herbert Trotter Jr. interesuje się specjalnie nitrobenzolem, badając zależność stałej Kerra od temperatury; autor stwierdza istnienie punktu przemiany w temperaturze 9,6° C.

c) T. Tucholski[1]) (praca wykonana w Zakładzie Fizyki Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu Poznańskiego, dotąd nieopublikowana). Autor bada krzywą ogrzewania i oziębiania nitrobenzolu, posiłkując się specjalną aparaturą; w rezultacie okazało się, że na 13 pomiarów (t. j. badań krzywej ogrzewania i ochładzania) 11 pomiarów wykazało istnienie punktu przemiany w nitrobenzolu.

---

[1]) Szczegóły pracy z licznemi rysunkami przesłał mi autor listownie, za co wyrażam mu swoją wdzięczność.

Prace przeczące.

Jednocześnie niemal z pracami, które potwierdzały istnienie punktów przemiany, zaczęły się ukazywać prace, w których poszczególni badacze nie mogli znaleźć dwóch ciekłych modyfikacyj.

Do prac takich należy przedewszystkiem praca A. Piekary, który, badając stałą dielektryczną i polaryzację mieszanin, zainteresował się nitrobenzolem i w przebiegu stałej dielektrycznej, jako funkcji temperatury, nie znalazł przy 9,6° żadnej anomalji.

Doświadczenie Piekary w jego pracowni w gimnazjum im. Sułkowskich w Rydzynie (aparatura rezonancyjna) powtórzyliśmy razem i również żadnej anomalji w nitrobenzolu w przebiegu stałej dielektrycznej nie znaleźliśmy. Nitrobenzol badany był oczyszczany przez Piekarę nieco odmienną metodą (podaną przez Rolfa Möllera).

Zaznaczyć należy, iż moje wartości stałej dielektrycznej np. dla temperatury 15,9° *C* zgadzają się najzupełniej (w granicach błędu doświadczenia) z wynikami pomiarów Jeżewskiego i Turnera, natomiast wartości, podane przez Piekarę, są o kilka procent zamałe. Z inicjatywy prof. Wolfkego dr. Ziemecki wykonał pomiary zależności spółczynnika załamania światła od temperatury oraz zbadał zjawisko Ramana dla nitrobenzolu; badania d-ra Ziemeckiego nie wykazały żadnej anomalji w fazie ciekłej.

Jednocześnie z drem Ziemeckim badał współczynnik załamania J. N. Friend i żadnej anomalji nie uzyskał. W liście prywatnym do mnie autor stwierdza, że jego nitrobenzol był prawdopodobnie wilgotny, a w każdym razie podczas pomiaru chciwie pochłaniał wilgoć z powietrza.

Oprócz Ziemeckiego badali przebieg zjawiska Ramana w nitrobenzolu A. M. Thorne i R. L. Bayley i żadnej osobliwości nie stwierdzili.

W eterze efekt Ramana studjował R. Bär i również nie wykazał istnienia 2-ch modyfikacyj ciekłych. Bär jednak zaznacza, że słabe nowe prążki mogły zostać niedostrzeżone, ponieważ w niskich temperaturach wpływ zakłócający wywierało widmo ciągłe promieniowania fluorescencyjnego; widmo to można było znacznie osłabić przez wstawienie filtrów ze szkła ołowiowego, jednakże nie można go było usunąć całkowicie.

Pomiary gęstości nitrobenzolu w zależności od temperatury wykonał bardzo systematycznie prof. Smits w Amsterdamie; przebieg jego krzywej gęstości jest linjowy, żadnej anomalji nie znalazł.

Prof. Smits wykazuje teoretycznie, że ślady wilgoci bardzo łatwo mogły wywołać istnienie punktu przemiany w nitrobenzolu.

Specjalne studja nad nitrobenzolem przeprowadził prof. Cohen z L. C. Te Brekhorstem w Utrechcie. Wymienieni autorowie badali zależność gęstości i lepkości od temperatury i żadnej anomalji nie stwierdzili; podobne badania przeprowadzili Massy, Warren, Wolfenden, uzyskując analogiczne rezultaty.

Pomiary stałej dielektrycznej oraz gęstości w zależności od temperatury dla nitrobenzolu wykonali również H. Braune i W. Giertz, anomalij żadnych nie stwierdzili.

E. Murakami mierzy dla nitrobenzolu gęstość, spółczynnik załamania oraz wyznacza krzywą ogrzewania; dla dwusiarczku węgla wyznacza tylko krzywą ogrzewania, przyczem odczytania temperatury według słów samego autora nie były w ostatnim przypadku zbyt dokładne; przebieg wszystkich krzywych nie wykazał żadnego skoku.

Stałą Cottona-Moutona w okolicy punktu przemiany badał N. König; przebieg wartości stałej jako funkcji temperatury nie wykazał anomalji.

Y. Matsuike, badając stałą dielektryczną eteru etylowego i dwusiarczku węgla, nie znalazł spadku gwałtownego nawet w punkcie topliwości, czyli uzyskał rezultat odmienny zarówno od mojego, jak i Isnardiego.

Prace, mające na celu wytłumaczenie tego osobliwego zjawiska.

W związku z naszemi pracami Alan W. C. Menzies i D. A. Lacoss zaczęli szukać punktu przemiany w innych substancjach i na podstawie danych w literaturze dochodzą do wniosku, że w benzolu w okolicy — 40° C istnieje punkt przemiany. Autorzy zestawili dane, dotyczące pomiaru gęstości, współczynnika załamania, stałej dielektrycznej, ciepła właściwego, lepkości, ciśnienia pary. Pewne odchylenie od — 40° pochodzi stąd, że dane pochodziły od różnych autorów, a zatem czystość preparatu była w różnych wypadkach różna; obecnie autorowie przeprowadzają badanie wszelkich własności fizycznych nad preparatami, oczyszczonemi przez nich samych.

Lothar Meyer w swej ciekawej pracy twierdzi, że nie można przeprowadzić analogji między zjawiskiem, występującem w helu i związkach chemicznych o tak skomplikowanej budowie cząsteczki, jak eter etylowy, nitrobenzol, dwusiarczek węgla; przemiany, zachodzące w wymienionych substancjach, porównać można z przemianami, jakie spotykamy w stałej fazie metanu, soli amonowych, związkach wodoru z halogenami.

Badając zależność lepkości od temperatury, A. van Itterbeek dochodzi do wniosku, że tylko w nitrobenzolu wilgotnym występuje w okolicy 9,6° C punkt przemiany, natomiast w nitrobenzolu bezwodnym przebieg krzywej lepkości jest zupełnie linjowy.

W Międzynarodowem Biurze Wzorców Fizyko-Chemicznych w Brukseli zmierzono gęstość nitrobenzolu dla 0°, 15°, 30°. Zmiana gęstości w całym obszarze temperatur wynosi 0,00099 gr/cm³ na 1° C.

Liczby te, dotąd nieopublikowane, zawdzięczam uprzejmości prof. J. Timmermansa, który mi je osobiście zakomunikował.

Dobiński w swej pracy teoretycznej wykazuje, że wpływ zanieczyszczeń na temperaturę równowagi ciekłych odmian allotropowych jest olbrzymi, między innemi domieszka, która obniża temperaturę topnienia o 0,1° C, przesuwa temperaturę równowagi o 16° wdół, a zatem wbrew temu, co twierdzi Smits oraz van Itterbeek, w zanieczyszczonym nitrobenzolu punkt przemiany nie powinien wystąpić.

Smits, van Itterbeek przypisują powstanie anomalji wilgoci, Cohen, Dobiński są zdania wręcz przeciwnego.

Widzimy z tego zestawienia badań nad dwiema fazami w cieczach, szczególnie w nitrobenzolu, eterze etylowym i dwusiarczku węgla, że wyniki prac różnych autorów wykazują jaskrawe rozbieżności, które w żaden sposób nie dadzą się wytłumaczyć przez możliwe błędy doświadczalne; niepodobieństwem jest zatem inaczej wytłumaczyć sobie te rozbieżności, jak tylko przez to, że:

1) albo warunki powstawania tych anomalij w cieczach nie są nam bliżej znane,

2) lub też przyczyną tych zjawisk są jakieś bardzo drobne zanieczyszczenia.

Jako przykład przytoczę historję badań nad punktami przemiany w kryptonie.

Peters i Weil, badając krzywą ogrzewania, znaleźli w stałym kryptonie przemianę jednej modyfikacji w drugą przy temperaturze — 185° C; przemiana ta była związana z pochłanianiem ciepła.

J. Ruhemann i F. Simon badali strukturę zestalonego kryptonu przy pomocy promieni X, przyczem w obszarze temperatur od — 181° do —191° C nie znaleźli żadnego punktu przemiany.

Na podstawie moich badań nad kryptonem w Laboratorjum Lejdejskiem mogłem stwierdzić, co następuje: [1]) w kryptonie, oczyszczonym według klasycznych metod, nie można było zauważyć przy użyciu spektro-

[1]) Uwagę tę umieszczam po porozumieniu z prof. dr. W. H. Keesomem, dyrektorem Instytutu Kryogenicznego Uniwersytetu Lejdejskiego.

skopu żadnych obcych linij prócz kryptonu; jednakże pomiar prężności pary dla stałej izotermy nie dawał wyników powtarzalnych, przyczem na krzywej ogrzewania w okolicy — 185° *C* wystąpiła typowa anomalja (przystanek), świadcząca o istnieniu punktu przemiany.

Po powtórnem oczyszczeniu kryptonu metodą rektyfikacji okazało się, że wyniki pomiarów prężności pary były powtarzalne, a na krzywej ogrzewania anomalja zniknęła zupełnie. Z powyższego widzimy, że w kryptonie ślady zanieczyszczeń, niedostrzegalne nawet podczas badań optycznych, mogą wywierać wielki wpływ na cały szereg własności fizycznych.

Z powyższego zestawienia prac nad anomaljami wynika, że jedynie w helu, jak to wykazały liczne badania przebiegu ciepła właściwego, przeprowadzone systematycznie w Lejdzie, istnienie punktu przemiany w fazie ciekłej (t. zw. punktu drugiego rzędu) jest definitywnie stwierdzone. Tego rodzaju anomalje w innych cieczach uważam na podstawie badań, przeprowadzonych przeze mnie nad eterem etylowym, nitrobenzolem i dwusiarczkiem węgla, za wysoce możliwe, jednakże całe to zagadnienie wymaga jeszcze systematycznych badań, któreby wyświetliły rażące sprzeczności, jakie znajdują się w powyżej zestawionych pracach. W tym celu prowadzę obecnie badania nad przebiegiem ciepła właściwego w wymienionych cieczach, gdyż ta metoda uważana jest w laboratorjum lejdejskiem za najbardziej miarodajną do wyjaśnienia punktu przemiany i jego charakteru.

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

LITERATURA.

R. Bär. Helv. Phys. Acta *IV*, 1931.
H. Braune und W. Giertz. ZS. f. phys. Chem., A. *161*, 389, 1932.
L. C. J. Te Brekhorst. Diss. Utrecht, 1933.
E. Cohen und L. C. J. Te Brekhorst. Proc. Acad. Amsterdam. *XXXV*, 8, 1932.
A. C. Cuthberston. Journ. Am. Chem. Soc. *52*, 483, 1930.
A. C. Cuthberston and O. Maass. Journ. Amer. Chem. Soc. *52*, 483, 1930.
H. van Dijk, J. Mazur and W. H. Keesom. Proc. Acad. Amsterdam. *XXXVI*, 1, 1933; Comm. Leiden 226a.
P. Debye. Hdb. der Radiologie, *VI*, 169, 1934.
S. Dobiński. Acta Phys. Polon. *I*, 289, 1932.
— Bul. de l'Acad. Pol. A, 103, 1934.
P. Ehrenfest. Comm. Leiden. Suppl. 75, 1933.
C. E. Fawsitt. Nature *131*, 97, 1933.
J. N. Friend. Nature. *129*, 471, 1932.
H. Isnardi. ZS. f. Phys. *9*, 153, 1922.

A van Itterbeek. Nature *130,* 389, 1932.
M. Jeżewski. Rozpr. Akad. Um. 20, 1920.
W. H. Keesom et M. Wolfke. Comm. Leiden 1906.
— C. R. Soc. Sc. Varsovie. *20,* 11, 1928.
W. H. Keesom. Comm. Leiden Suppl. No. 75, 1933.
W. H. Keesom und K. Clusius. Comm. Leiden 216, 219.
W. H. Keesom and A. P. Keesom. Comm. Leiden 221.
H. König. Phys. ZS. *34,* 731, 1933.
J. Mazur. Nature *126,* 649, 933, 1930; *127,* 270, 893, 1931. *128,* 673, 761, 1931.
Spraw. i Prace P. T. F. *V,* 181, 1931, Acta Phys. Pol. *I,* 47, 1932; *I,* 53, 1932.
N. B. Massy, F. J. Warren and J. H. Wolfenden. Journ. Chem. Soc. Jan. *91,* 1932.
J. Matsuike. Proc. Imp. Acad. Japan *5,* 29, 1929.
Alan W. C. Menzies and D. A. Lacoss. Proc. Nat. Acad. of Sc. *18,* 144, 1932.
L. Meyer. ZS. f. Phys. *75,* 421, 1932.
R. Möller. Phys. Zs. *32,* 3, 1931.
E. Murakami. Bull. Chem. Soc. Japan. *7,* 216, 1932.
K. Peters und K. Weil. ZS. phys. Ch. A. *148,* 27, 1930.
A. Piekara. Nature. 130, 93, 1932. Phys. Rev. *42,* 449, 1932.
A. Piekara i J. Mazur, Acta Phys. Pol. *I,* 401, 1932.
B. Ruhemann und F. Simon. ZS. phys. Ch. B. *15,* 389, 1932.
A. Smits ZS. phys. Ch. A. *153,* 287, 1931; A. *160,* 225, 1932.
G. W. Stewart. Phys. Rev. *39,* 176, 1932.
A. N. Thorne, P. L. Bayley. Phys. Rev. *41,* 376, 1932.
H. Trotter Jr. Phys. Rev. *40,* 1052, 1932.
T. Tucholski. (Badania krzywej ogrzewania nitrobenzolu — praca dotąd nieopublikowana).
M. Wolfke et W. H. Keesom. Comm. Leiden No. 1930a C. R. Soc. Sc. Varsovie *20,* 3, 1928.
M. Wolfke et W. H. Keesom. Comm. Leiden 192a. C. R. *185,* 1465, 1927. C. R. Soc. Sc. Varsovie *20,* 137. 1928.
M. Wolfke i J. Mazur. Nature *126,* 684, 1930; *127,* 216, 1931; *127,* 741, 1931; *127,* 926, 1931; *128,* 584, 1931; *128,* 871, 1931; Spraw. i Prace P. T. F. *V,* 201, 1931; ZS. f. Phys. *74,* 110, 1932; Acta Phys. Pol. *I,* 63, 71, 1932.
M. Wolfke i S. Ziemecki. Acta Phys. Pol. *I,* 271, 1932.

Stanisław Wachowski

Nouvelle méthode quantitative pour étudier les miroirs concaves.

Nowa metoda ilościowa badania zwierciadeł wklęsłych.

(Wyciąg z rozprawy doktorskiej na Wydz. Elektr. Politechn. Warsz.).

Streszczenie.

W poprzedniej swojej pracy [1]) ustaliłem zależność między aberacją zwierciadła a zniekształceniem fotografji obrazu odbicia siatki, wykonanej zapomocą aparatu *C*.

Zależność tę sprawdziłem w pracy niniejszej dla trzech typowych zwierciadeł *KA*, *PA*, *R*, wyznaczając składowe aberacji zapomocą *S* i porównywując wyliczone z nich średnie wartości aberacji z fotografją obrazu siatki (rys. 1, 2, 3).

Opierając się na otrzymanych wynikach, postawiłem hipotezę, że istnieje również zależność między zniekształceniem fotografji obrazu siatki a długościami ogniskowych. Na zasadzie teoretycznych rozważań ustaliłem tę zależność i opracowałem nową metodę, umożliwiającą ocenę ilościową zwierciadeł wklęsłych zapomocą niezmiernie prostej i łatwej w użyciu przy zastosowaniu aparatu *C* metody fotografowania obrazu odbicia.

Założenia nowej tej metody są następujące.

Zniekształcenie fotografji obrazu odbicia siatki scharakteryzowałem zapomocą krzywej linjowego zniekształcenia obrazu (rys. 4, 5, 6), wymierzając na maszynie dzielniczej odpowiednie elementy linjowe fotografji obrazu. Z krzywej tej wyeliminowałem te dodatkowe zniksztalcenia, które wprowadza przestrzenny rozkład siatki na ekranie, mnożąc krzywą linjowego zniekształcenia przez spółczynnik korekcji (rys. 8, 9, 10). Otrzyma-

1) Acta Physica Polonica, *II*, 75—80, 1933.

łem tą drogą skorygowaną krzywą linjowego zniekształcenia obrazu (rys. 11, 12, 13). Z zestawienia tej krzywej z t. zw. krzywą wiążącą (rys. 16, 17, 18), podającą zależność długości ogniskowych od wartości skorygowanej krzywej linjowego zniekształcenia obrazu, wyznaczyłem krzywą długości ogniskowych (rys. 19, 20, 21).

Wyniki tą drogą otrzymywane porównałem z wynikami otrzymanemi na drodze bezpośredniej, a więc zapomocą aparatu S.

W celu ułatwienia porównania ze sobą wyników obu metod pomiary długości ogniskowych, otrzymane zapomocą bezpośredniej metody optycznej, podałem na rys. 19, 20, 21 w postaci punktów. Linja ciągła na rysunkach tych podaje wyniki obliczeń długości ogniskowych, otrzymane na zasadzie założeń nowej metody. Z zestawienia tego widoczna jest zupełna zgodność rezultatów, otrzymanych zapomocą obu metod.

Również dokładność osiągniętych na zasadzie nowej metody rezultatów jest ta sama, co i rezultatów otrzymanych na drodze bezpośredniej zapomocą aparatu S.

Czas natomiast, konieczny do otrzymania wyników przy zastosowaniu nowej, opracowanej przeze mnie podanej wyżej metody, jest wielokrotnie krótszy, tembardziej, że określenie krzywej długości ogniskowych wzdłuż jednego tylko promienia pozwala odrazu zorjentować się w długościach ogniskowych dla całej powierzchni zwierciadła. O ile wystarcza przybliżone tylko scharakteryzowanie zwierciadła, to można to uczynić na zasadzie samej tylko fotografji, wykonanej na aparacie C. Należy przytem wziąć tylko pod uwagę kształt spółczynnika korekcji i krzywej wiążącej.

Panu Prof. Dr. Mieczysławowi Wolfkemu dziękuję serdecznie za liczne wskazówki i rady udzielane mi łaskawie w czasie wykonywania tej pracy.

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.
Pracownia Fizyki Technicznej Wojskowej.

Rękopis otrzymany dn. 14 września 1934.

Dans mon travail précédent [1]) j'ai exposé les résultats d'une étude de miroirs concaves, effectuée au moyen de l'appareil C d'après la métho-

[1]) Acta Physica Polonica, *II*, 75—80, 1933.

de de M. Czikolew, ainsi qu'au moyen de l'appareil *S* d'après la méthode de M. Schuckert, corrigée par moi-même.

La juxtaposition des résultats obtenus a permis de déduire une certaine relation entre l'aberration et la déformation de la photographie de l'image, obtenue par réflexion, d'un réseau fraisé sur un écran.

Pour étudier plus à fond cette relation, j'ai déterminé dans le travail présent les composantes de l'aberration, c'est-à-dire: l'aberration longitudinale *(l)*, l'aberration transversale horizontale *(h)* et l'aberration transversale verticale *(v)*, pour les trois miroirs typiques *KA*, *PA* et *R*

Les composantes de l'aberration ont été mesurées pour des points des miroirs disposés sur des anneaux de 20, 30, 40 etc. millimètres de rayon et éloignés de 20° l'un de l'autre sur chaque anneau. De telle manière les composantes de l'aberration ont été déterminées pour la surface entière des miroirs.

Les décalages produits par l'aberration transversale horizontale se trouvaient dans un plan, passant par l'axe du collimateur et l'axe optique du miroir; ceux qui étaient produits par l'aberration transversale verticale étaient perpendiculaires à ce plan.

On a trouvé que les valeurs de l'aberration transversale verticale *(v)* sont tellement insignifiantes par rapport à celles de l'aberration transversale horizontale *(h)*, qu'on peut avec une approximation suffisante admettre ces dernières comme valeurs de l'aberration transversale.

D'après les résultats des mesures on a calculé l'aberration moyenne longitudinale *(l')* et transversale *(h')* pour les différents anneaux.

En comparant la courbe de l'aberration longitudinale moyenne *(l')* et celle de l'aberration transversale moyenne (plutôt de la composante horizontale de celle-ci) *(h')* avec la photographie de l'image du réseau donnée par réflexion, j'ai vérifié mon observation antérieure, notamment: aux valeurs positives des aberrations correspondent des accroissements positifs des éléments linéaires des quadrilatères de la photographie, à des aberrations négatives de accroissements négatifs.

Ces résultats sont donnés dans les fig. 1, 2, 3.

Me basant sur ces résultats, j'ai énoncé l'hypothèse, qu'entre la déformation de la photographie de l'image du réseau, donnée par un miroir et l'aberration causée par ce miroir, il existe une certaine relation quantitative.

Comme l'aberration horizontale et l'aberration transversale déterminent une certaine distribution spatiale des foyers et, par conséquent, des distances focales, pour une certaine courbure du miroir et au moins pour une distance focale mesurée, p. ex. celle qui correspond au centre

du miroir, il doit y avoir une relation quantitative entre la forme de l'image du réseau, donnée par la réflexion et les distances focales du miroir.

L'établissement de cette relation faciliterait considérablement l'étude des miroirs concaves, fort importante lorsqu'il s'agit p. ex. de tous les genres de réflecteurs pour la signalisation et l'éclairage, et fournirait une

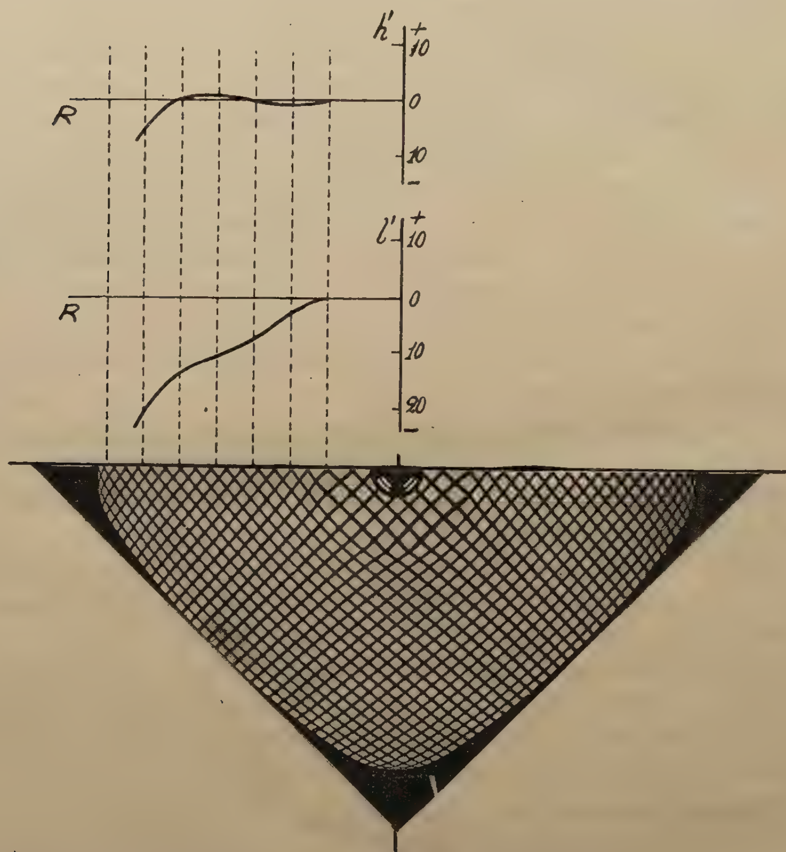


Fig. 1.

nouvelle méthode quantitative pour l'appréciation des miroirs, basée sur le procédé facile de photographier l'image donnée par la réflexion, avec application de l'appareil C. En même temps il est indispensable, au point de vue pratique, que la rélation en question soit exprimée par des formules aussi simples et aussi maniables que possible.

Lorsqu'on compare les deux méthodes, on peut dire d'avance que la relation exacte qui lie la déformation de l'image du réseau et les distances focales est certainement une fonction très complexe et difficile à établir. Ceci résulte de la différence fondamentale des deux méthodes. La méthode photographique permet d'étudier la surface du miroir à la manière d'un

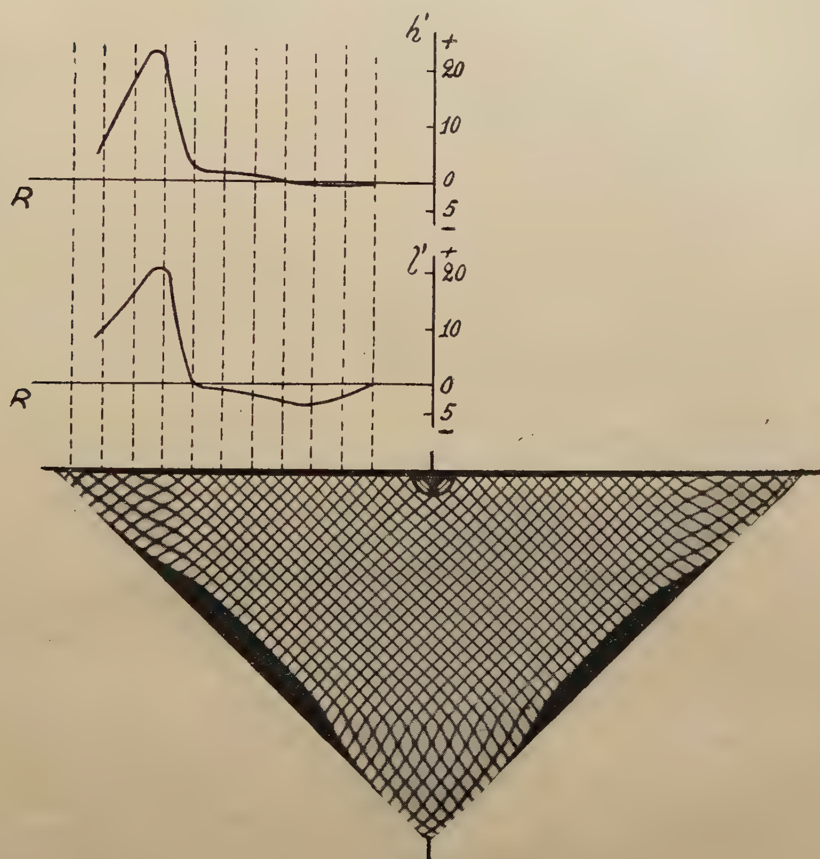


Fig. 2.

procédé d'intégration. Tous les points du miroir participent à la formation d'un point quelconque de l'image, alors que dans la méthode optique qui se sert de l'appareil *S*, lorsqu'on étudie un point du miroir, l'influence de tous les autres points est complètement hors de cause; c'est donc pour ainsi dire une méthode différentielle.

C'est pourquoi, pour pouvoir appliquer mon hypothèse à la pratique, j'ai introduit certaines simplifications et j'ai vérifié les résultats obtenus par des expériences, au moyen de l'appareil *S*.

L'établissement des principes de la nouvelle méthode quantitative a été conçu de la manière suivante. J'ai admis que la mesure de la défor-

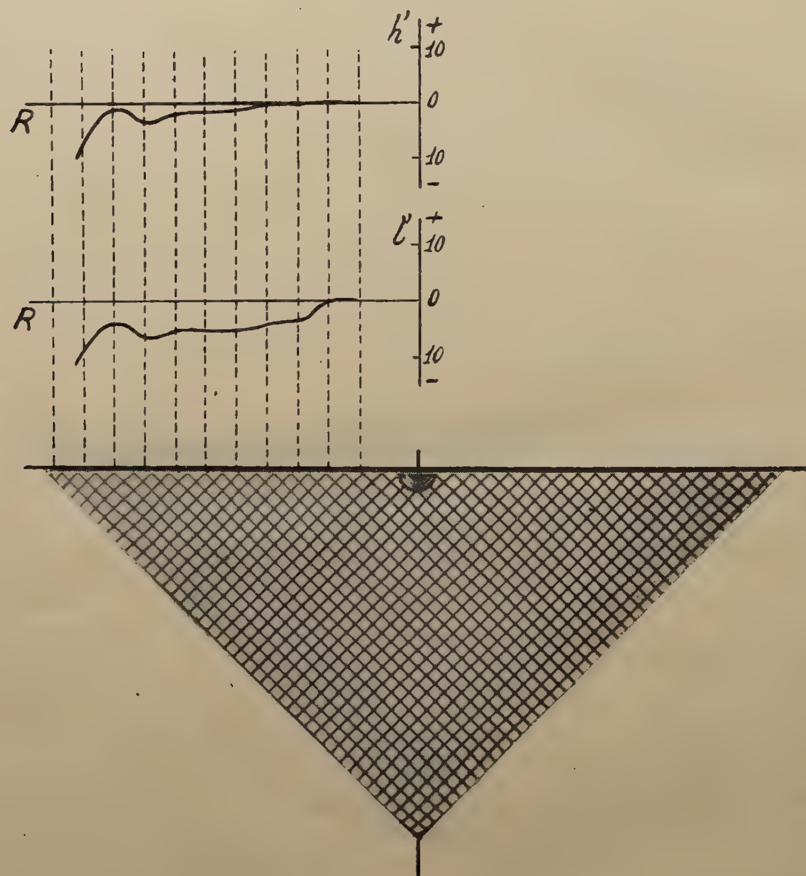


Fig. 3.

mation de l'image photographique du réseau, obtenue par réflexion, est donnée par la variation de longueur de certains éléments de l'image. Comme, en employant l'appareil *C*, on photographie un réseau de carrés fraisé sur l'écran, on a mesuré les longueurs des diagonales le long d'un certain

rayon. Cette direction est plus commode que celle des côtés des quadrilatères, car le long des diagonales l'image du réseau recouvre l'image du miroir le long du rayon entier.

Pour déterminer l'aberration pour un certain élément du miroir au moyen de l'appareil S, on déterminait le décalage du foyer de l'élément par rapport à la position moyenne du foyer correspondant à la partie centrale du miroir. C'est pourquoi, pour calculer la déformation de l'image photographique d'un endroit quelconque du réseau, je comparais l'image de cet endroit du réseau avec l'image de la partie centrale du miroir.

Pour déterminer la déformation, on mesurait les longueurs des diagonales au moyen d'un comparateur à environ 0,01 mm près (environ 0,3 %). En divisant les longueurs des diagonales par celle qui correspond à la partie centrale du miroir, on a trouvé les valeurs de ce que j'ai appelé les coefficients de déformations linéaire k' de l'image. Le graphique qui présente k' en fonction de la distance R de l'élément étudié au centre du miroir donne la courbe de la déformation linéaire de l'image.

Les graphiques en question pour les trois miroirs typiques sont donnés dans les figures 4, 5 et 6.

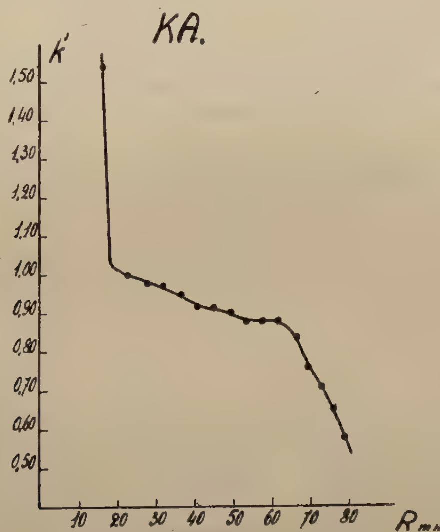


Fig. 4.

Puisqu'une déformation supplémentaire de la photographie de l'image obtenue par réflexion pourrait être due à l'objectif de l'appareil photographique, ainsi qu'à l'imperfection du fraisage du réseau sur l'écran, on a vérifié ces deux facteurs. On a trouvé que ni l'objectif, ni le réseau de l'écran n'introduisent de déformations supplémentaires; il faut par contre

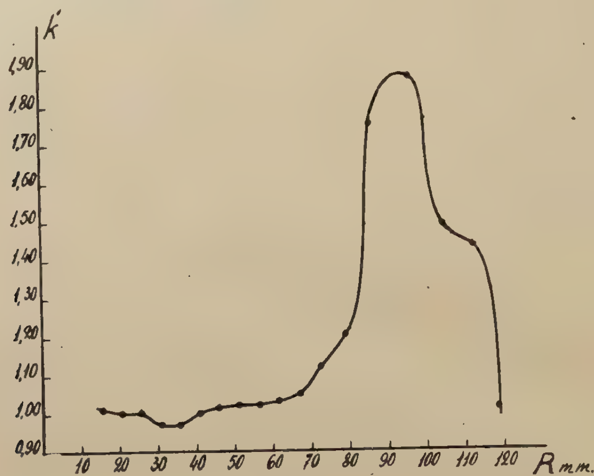


Fig. 5.

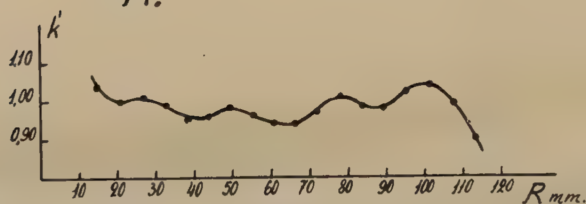


Fig. 6.

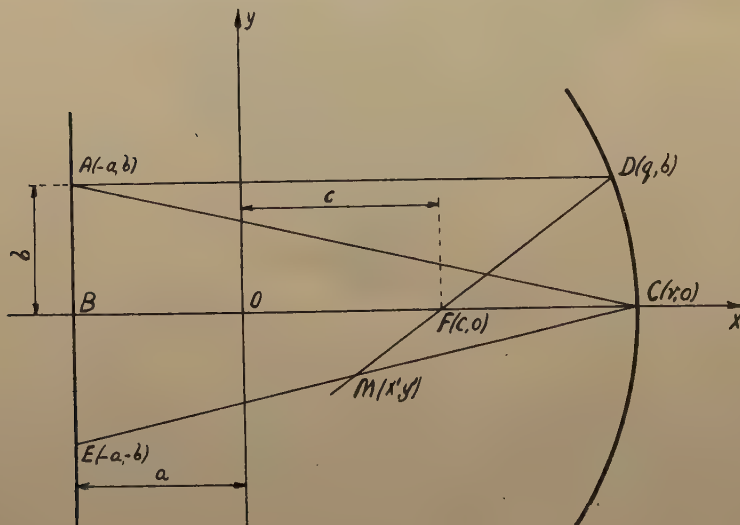


Fig. 7.

attribuer une certaine influence sur la forme de l'image obtenue par réflexion à la disposition hors de l'axe de surfaces du réseau fraisé sur l'écran. Pour déterminer cette influence on a considéré, devant un miroir idéal, approximativement sphérique, de $FC = f$ de distance focale (fig. 7), à la distance $BO = a$ du centre de courbure O et dans un plan perpendiculaire à l'axe optique, un point A, dont les coordonnées sont: $-a$, b. Comme l'image de ce point on a le point M, dont les coordonnées sont: x', y'. Si on détermine le point M comme point d'intersection du rayon réfléchi correspondant au rayon incident parallèle à l'axe optique et du rayon incident au sommet C du miroir, on trouve:

$$x' = \frac{ac + 2rc - rq}{a + c + r - q},$$

$$y' = -\frac{b\,(r - c)}{a + c + r - q},$$

où

$$q = \sqrt{r^2 - b^2}.$$

A un décalage du point A $(-a, b)$ le long de la droite BA dont l'équation est $x = -a$, correspond un décalage du point M (x, y), le long d'un certain lieu géométrique, dont l'équation paramétrique (le paramètre étant b) est:

$$x = \frac{ac + 2rc - rq}{a + c + r - q},$$

$$y = -\frac{b\,(r - c)}{a + c + r - q},$$

où

$$q = \sqrt{r^2 - b^2}.$$

Cette équation n'est donc autre que celle de l'image donnée par un miroir idéal d'une droite perpendiculaire à l'axe optique, située à une distance $a + r$ du sommet du miroir.

On peut établir la forme de cette courbe, en étudiant ses dérivées. On trouve que, à mesure que b croît, les points de la courbe s'éloignent de l'axe y, et qu'à des accroissements égaux de b correspondent des accroissements des ordonnées allant en diminuant à mesure qu'on s'éloigne de l'axe. Les photographies des images d'éléments situés hors de l'axe sont donc déformées pour deux raisons: parce que l'image est inclinée par rapport à l'objectif et parce qu'elle se déforme.

La première de ces déformations de la photographie peut être éliminée au moyen du coefficient d'inclinaison de l'image, l'autre au moyen du coefficient de sa déformation.

J'ai appelé coefficient d'inclinaison de l'image le rapport des distances des éléments de l'image donnée par réflexion, correspondant à des points hors de l'axe, au centre du système optique de l'appareil photographique, à celles des éléments de l'image, correspondant à la partie centrale, à ce même centre du système optique.

J'ai appelé coefficient de déformation de l'image le rapport de l'accroissement d'une ordonnée, correspondant à un certain accroissement de b d'un élément situé dans la partie centrale, à l'accroissement d'une ordonnée qui correspond au même accroissement de b dans une partie hors de l'axe.

Le produit de ces deux coefficients donne le coefficient de correction p pour la position de l'objet hors de l'axe.

Si on plaçait devant un miroir idéal dans un plan perpendiculaire à l'axe optique une division uniforme et si on multipliait les divisions déformées de la photographie de l'image par le coefficient de correction p convenablement calculé, on obtiendrait une division uniforme, bien que rapportée à une autre échelle.

On comptait les distances des points de l'image à partir de ce qu'on appelle le centre du système optique de l'appareil photographique. On a déterminé ce point pour les tirages extrêmes du soufflet, qui ont été appliquées dans l'étude au moyen de l'appareil C. On a trouvé que la position de ce point reste invariable, dans les limites de précision des mesures.

On a donné les graphiques du coefficient de correction p pour la position de l'objet hors de l'axe dans les figures 8, 9 et 10.

En multipliant les ordonnées de la courbe de k', donnant la déformation linéaire de l'image, par les coefficients correspondants de correction pour la position de l' objet hors de l'axe, on élimine l'influence de l'étendue de la surface de l'écran hors de l'axe et on obtient une courbe que j'ai appelée courbe corrigée de k pour la déformation linéaire de l'image.

Le trajet de cette courbe est représenté dans les figures 11, 12 et 13

Comme les miroirs étudiés ne sont pas idéaux, la courbe corrigée ne présente pas de valeur constante de k égale à l'unité. Les différents anneaux du miroir ont des foyers différents, disposés sur une certaine surface, ce que démontre d'ailleurs la mesure de l'aberration.

Pour établir la relation entre les distances focales et la courbe corrigée de la déformation linéaire de l'image, on a considéré l'influence de la

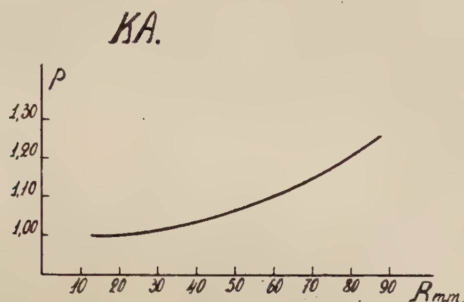


Fig. 8.

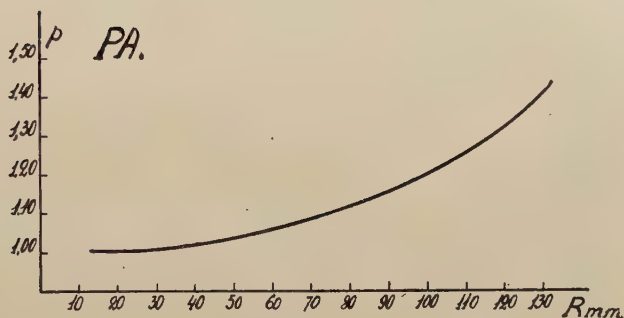


Fig. 9.

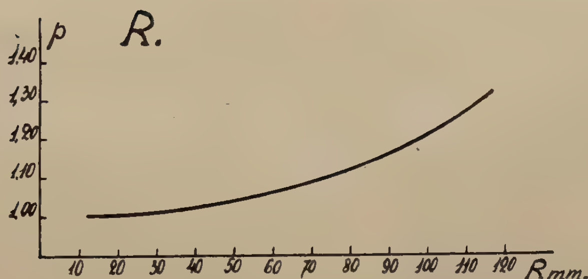


Fig. 10.

distance focale sur la grandeur de la photographie de l'image. Puisque dans la courbe corrigée de k l'influence de la position de l'objet hors de l'axe est déjà éliminée, on a remplacé le miroir étudié par une série de miroirs idéaux, dont les distances focales sont égales à celles des différents anneaux du miroir étudié.

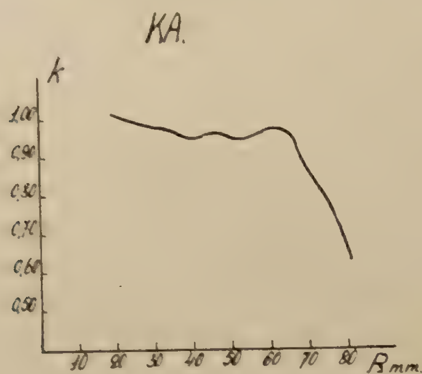


Fig. 11.

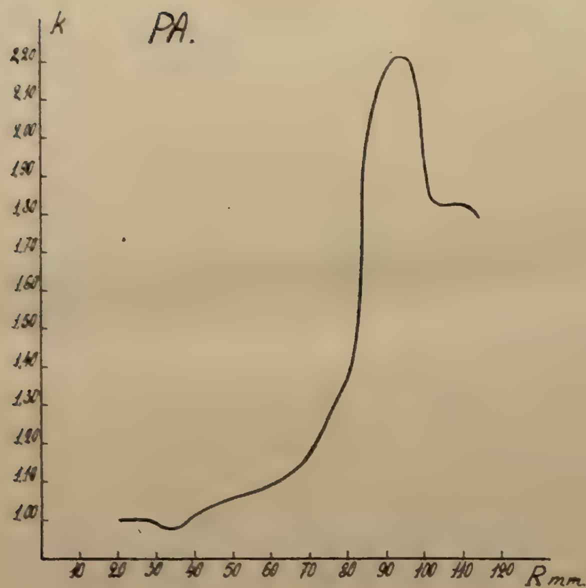


Fig. 12.

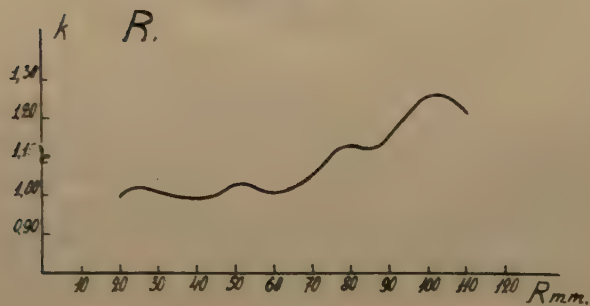


Fig. 13.

Soit f la distance focale du miroir correspondant à la partie centrale du miroir étudié (fig. 14), f' celle du miroir correspondant à n'importe quel anneau extérieur (fig. 15).

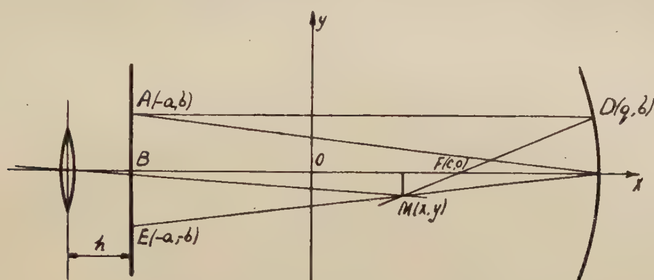


Fig. 14.

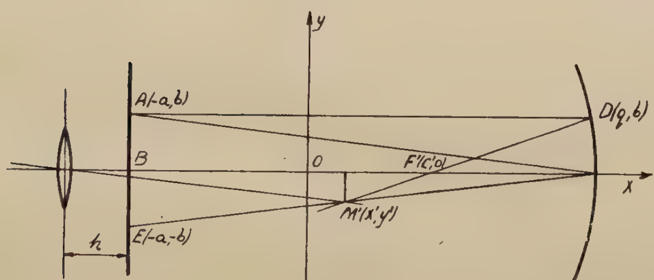


Fig. 15.

On place devant ces miroirs à une distance a du centre de courbure O et dans un plan perpendiculaire à l'axe optique un objet $BA = b$, dont la hauteur est petite par rapport à sa distance au miroir, de manière que les rayons aient une direction presque axiale. Soit l'origine du système de coordonnées au centre de courbure du miroir; nous obtenons les valeurs suivantes des coordonnées des points M et M', images des points A:

$$x = \frac{ac + 2rc - rq}{a + c + r - q} \qquad y = -\frac{b\ (r - c)}{a + c + r - q}$$

$$x' = \frac{ac' + 2rc' - rq}{a + c' + r - q} \qquad y' = -\frac{b\ (r - c')}{a + c' + r - q}$$

où

$$q = \sqrt{r^2 - b^2}$$

Les ordonnées y et y' correspondant aux distances x et x' au point O sont les images de b.

En prenant les photographies de y et y' dans les mêmes conditions, au moyen d'un objectif. diaphragmé de manière que les deux images se trouvent entre les limites de la profondeur de l'objectif, on obtient des photographies de longueurs différentes. Les longueurs des photographies de y et y' sont directement proportionnelles aux grandeurs des images et inversement proportionnelles à leurs distances au centre du système optique de l'appareil photographique. D'autre part, d'après la définition précédente. le rapport des longueurs des photographies d'images, d'éléments linéaires de même longueur, situés dans un plan perpendiculaire à l'axe optique. fournit les valeurs pour la courbe de déformation linéaire de l'image. Comme l'influence de l'extension de la surface de l'objet hors de l'axe est déjà éliminée. le rapport susdit détermine donc la valeur k de la courbe corrigée pour la déformation linéaire de l'image.

On a donc:

$$k = \frac{y'\,(x+a+h)}{y\,(x'+a+h)}.$$

En substituant dans cette équation les valeurs données plus haut pour x, y, x', y' et de plus, en tenant compte de ce que l'objet b est petit par rapport à sa distance au miroir, ce qui permet de poser

$$q = r, \qquad c' = r - f',$$

on a trouvé, en résolvant:

$$f' = \frac{k\,(r-c)\,(a+r)\,(a+r+h)}{k\,(r-c)\,(2a+2r+h)+(a+r)\,(a+2c-r)+h\,(a+c)}$$

En désignant les constantes comme suit:

$$\begin{aligned}
S &= (r-c)\,(a+r)\,(a+r+h),\\
T &= (r-c)\,(2a+2r+h),\\
V &= (a+r)\,(a+2c-r),\\
W &= h\,(a+c),
\end{aligned}$$

on aura:

$$f' = \frac{Sk}{Tk+V+W}.$$

Cette fonction présente la relation qui existe entre la distance focale f' et la valeur k de la courbe corrigée pour la déformation linéaire de l'image. J'ai appelé le graphique représentant cette relation courbe de jonction.

Ce graphique pour les trois miroirs étudiés est donné dans les figures 16, 17 et 18.

En combinant la courbe corrigée (k) pour la déformation linéaire de

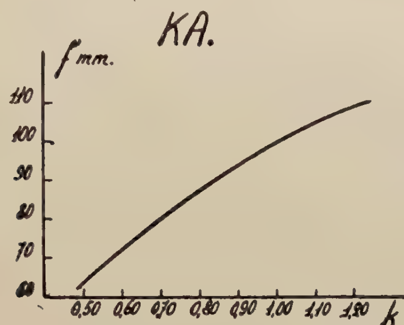


Fig. 16.

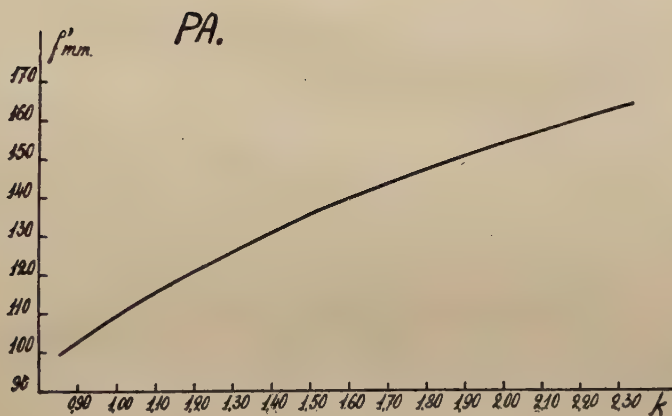


Fig. 17.

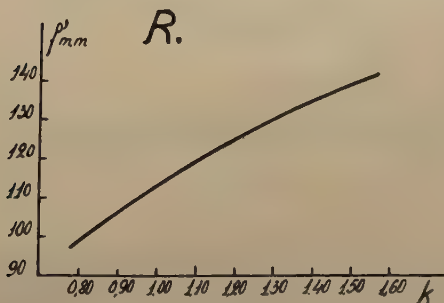


Fig. 18.

l'image (fig. 11, 12, 13) avec la courbe de jonction (fig. 16, 17, 18), on peut tracer la courbe des distances focales.

Les courbes en question sont données dans les figures 19, 20 et 21.

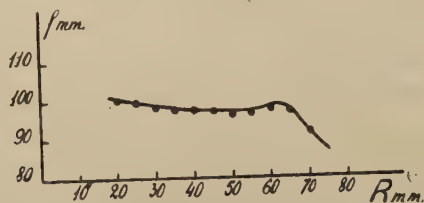


Fig. 19.

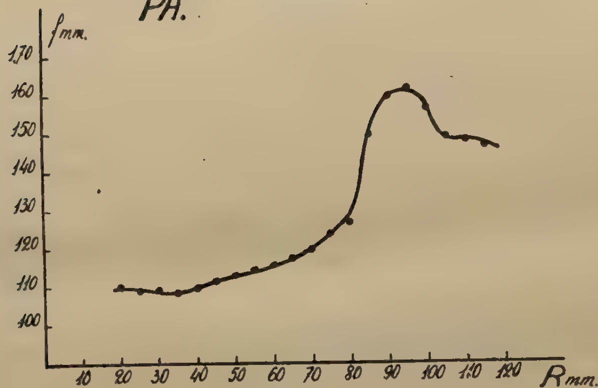


Fig. 20.

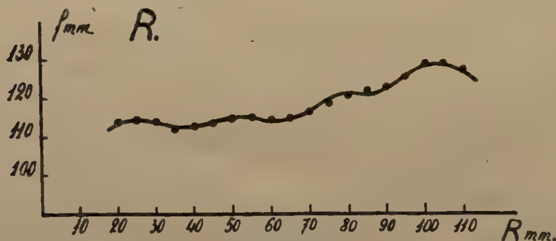


Fig. 21.

La théorie des erreurs permet de démontrer que, conformément à l'exactitude des mesures des différentes grandeurs, les erreurs contenues dans les résultats obtenus sont de 1% jusqu'à 2%.

Pour vérifier ces résultats des expériences, j'ai mesuré directement les distances focales au moyen de la méthode optique, en employant l'appareil S. Il fallait pour cela déterminer la courbure de la surface réfléchissante du miroir. On a déterminé cette courbure d'après des moulages en plâtre, coupés convenablement le long du rayon considéré et polis.

J'ai présenté les résultats des mesures, obtenues au moyen de cette méthode directe, également dans les figures 19, 20 et 21, pour faciliter une comparaison. Dans ces figures, les résultats obtenus pour les distances focales, calculés d'après la nouvelle méthode, sont représentés par des lignes ininterrompues, alors que les résultats des mesures directes, au moyen de la méthode optique, sont représentés par des points.

Au moyen de nombreuses mesures on a établi que les erreurs des valeurs obtenues directement sont comprises dans l'intervalle de 1% à 2%.

Une comparaison des données, présentées dans les figures 19, 20 et 21, montre que les résultats obtenus par les deux méthodes sont en accord complet.

De même, la précision des résultats gagnés par la nouvelle méthode ne diffère pas de celle des résultats auxquels on arrive par la voie directe au moyen de l'appareil S. Par contre, le temps nécessaire pour obtenir les résultats par la nouvelle méthode est beaucoup plus court, et d'autant plus que, lorsqu'on a déterminé la courbe des distances focales le long d'un seul rayon, on est de suite fixé au sujet des distances focales pour le miroir entier. S'il ne s'agit que de caractériser approximativement le miroir, la seule photographie obtenue au moyen de l'appareil C peut y suffir. Il faut seulement tenir compte de la forme du coefficient de correction et de la courbe de jonction. Il est évident que les résultats qu'on obtient de cette manière, très simple et très rapide, ne sont qu'approximatifs, mais néanmoins ils caractérisent le miroir en principe.

Je tiens à remercier cordialement Monsieur le Professeur Dr. Mieczislas Wolfke pour les nombreux précieux conseils qu'il m'a donnés pendant mon travail.

Institut de Physique I de l'Ecole Polytechnique de Varsovie,
Laboratoire de Physique Technique et Militaire.

Varsovie, juillet 1934.

Manuscrit reçu le 14 septembre 1934.

Margulies Paulina.

Sur le déplacement du spectre de la fluorescence et d'absorption des solutions du tribenzyldécacyclène en fonction du solvant.

Zmiany położenia widm fluorescencji i absorbcji roztworów trójbenzylodekacyklenu w zależności od rozpuszczalnika.

Streszczenie.

W zależności od rodzaju rozpuszczalnika widma fluorescencji i absorbcji roztworów barwników doznają pewnych zmian. Dla niektórych barwników zmiany te sprowadzają się do przesuwania całego widma przy zachowaniu stałej odległości między poszczególnemi maximami natężeń, dla innych barwników obserwujemy prócz tego również i zmianę wzajemnego położenia poszczególnych pasm.

W pracy niniejszej badano, jakie cechy fizyczne rozpuszczalnika odgrywają rolę w zjawisku przesuwania się pasm fluorescencji roztworów trójbenzylodekacyklenu. Wyznaczono częstości maximów pasm fluorescencji dla dwudziestu paru roztworów trójbenzylodekacyklenu, dobierając rozpuszczalniki charakterystyczne ze względu na swą gęstość, moment dipolowy, stałą dielektryczną, dyspersję i t. d. Wyniki są zebrane w tablicy I.

Widmo fluorescencji wykazuje trzy maxima (czwarte niewyraźne), które przy zmianie rozpuszczalnika doznają przesunięć w jednakowym kierunku i równych co do wartości (w skali częstości). Dla lepszego ich uwidocznienia na fig. 2 są zaznaczone częstości maximów pasm.

W ostatnich czasach próbowano uzależnić położenia widm roztworów od momentu dipolowego rozpuszczalnika. Do sprawdzenia powyższego najlepiej nadają się grupy izomeryczne, jako posiadające różne momenty dipolowe, a pozostałe cechy fizyczne bardzo zbliżone. Jak widać z tablicy

I, dla poszczególnych izomerów z grup ksyloli (orto, meta, para), chlorotoluoli (orto, meta) i dichlorobenzoli (orto, meta) większych przesunięć nie zauważono. Można więc przyjąć, że na położenia widma trójbenzylodekacyklenu moment dipolowy rozpuszczalnika nie ma wpływu decydującego.

Zadowalających rezultatów nie dały również próby uzależnienia położenia widma od stałej dielektrycznej i od gęstości rozpuszczalnika. Wyraźną natomiast jest zależność od spółczynnika załamania światła, mianowicie ze wzrostem spółczynnika załamania widmo fluorescencji przesuwa się w stronę fal długich. Gdy na osi odciętych odmierzymy częstości maximów pasm, a na osi rzędnych kwadraty spółczynników załamania, to okazuje się, że prawie wszystkie punkty z niewielkiemi odchyleniami leżą na linji prostej. Fig. 4 przedstawia wykres otrzymany dla pasma I, fig. 5 dla pasma II.

W celu sprawdzenia, czy i w absorbcji występują podobne przesunięcia, wyznaczono częstości maximów pasm absorbcji dla roztworów w eterze, w benzolu i w bromoformie. Wyniki są zebrane w tablicy II. Okazuje się, że przy przejściu od eteru do bromoformu widmo absorbcji przesuwa się w stronę fal długich, podobnie, jak i widmo fluorescencji; przesunięcia obserwowane dla różnych pasm nie mają jednak tej samej wartości. Pasmo I, które fluorescencji nie wzbudza i które przypisujemy grupie naftalenowej, występującej w trójbenzylodekacyklenie, doznaje przesunięć mniejszych, niż pasma pozostałe. Stąd wniosek, że wpływ rozpuszczalnika jest niejednakowo silny dla różnych wiązań w tej samej cząsteczce.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 14 września 1934.

Les spectres de fluorescence et d'absorption des solutions des colorants subissent des déplacements dépendant de la nature du solvant. Ces déplacements ont lieu même quand les solvants sont chimiquement neutres, donc quand on peut supposer que les molécules du colorant conservent leur individualité. Les spectres d'absorption et de fluorescence dans différents solvants, quoique non identiques, appartiennent à la même molécule et ce sont seulement les niveaux d'énergie qui subissent certaines modifications sous l'influence des molécules voisines.

Les variations des spectres peuvent se produire de deux façons. Pour certains colorants on n'observe qu'un déplacement du spectre entier et les distances entre différents maxima restent constantes. Pour d'autres colorants, par exemple pour le biacène, le changement du solvant entraîne, non seulement le déplacement du spectre entier, mais encore un rapprochement des bandes [1]). Dans le présent travail on a étudié expérimentalement quelles sont les propriétés du solvant qui exercent une influence sensible sur la position des bandes d'émission et d'absorption des solutions du tribenzyldécacyclène.

Dans ce but j'ai examiné les spectres de vingt-six solutions du tribenzyldécacyclène en ayant soin de choisir des solvants caractéristiques à certain point de vue, par exemple par rapport au moment dipolaire, à la constante diélectrique, à la densité, à la dispersion etc. J'ai choisi, à quelques exceptions près, des composés chimiques homogènes, parce que en cas de mélanges il peut arriver qu'à différents constituants correspondent des solubilités différentes; ainsi une molécule fluorescente peut avoir un contact plus intime aves les molécules d'un solvant, qu'avec celles d'un autre et serait par conséquent plus fortement influencée par celui-ci: en effet, il peut arriver que la position du spectre dépendra non pas des propriétés du mélange entier, mais de celles du constituant, dans lequel la solubilité est la plus élevée.

Dans le travail de M-me Klarner [2]) on trouve les longueurs d'onde des bandes de fluorescence et d'absorption des solutions benzoïques du tribenzyldécacyclène.

Pour exciter la fluorescence j'ai employé comme source lumineuse un arc au charbon à réglage automatique. Le faisceau de lumière concentré par une lentille en quartz était projeté dans la solution contenue dans une cuve à faces plan-parallèles également en quartz. La fluorescence était observée dans la direction perpendiculaire au faisceau excitateur. La lumière de fluorescence concentrée par une lentille tombait su la fente d'un spectrographe à optique en verre de dispersion variant de 30—40 Å par mm suivant la région du spectre.

Toutes les photographies ont été prises sur des plaques panchromatiques Kodak, qui ne présentent aucun minimum de sensibilité.

J'ai placé sur le chemin du faisceau excitateur un verre de Wood laissant traverser l'ultraviolet et une partie du violet, donc un domaine suffisant pour exciter la fluorescence. Le spectre d'émission de tribenzyldécacyclène s'étend à partir de 4700 Å vers les ondes longues. On évite de cette manière la superposition des spectres de la lumière diffusée et de la fluorescence.

Les spectres de fluorescence et d'absorption n'ont pas de partie commune; on n'avait donc pas à craindre la réabsorption.

J'ai employé des solutions de concentration à peu près 1.10^{-5} gr/cm³, sauf pour quelques solvants dans lesquels le colorant ne se dissout pas à ce point. Pour vérifier si les déplacements obtenus dans les spectres ne dépendent pas de la concentration, j'ai comparé les spectres respectifs de deux solutions benzoïques, l'une à concentration 1.10^{-5} gr/cm³ et l'autre à 3.10^{-6} gr/cm³. J'ai pu trouver que les deux spectres sont identiques.

La fluorescence était examinée à la température normale, sauf pour les alcools, dans lesquels, par suite de leur faible pouvoir dissolvant, la fluorescence ne devenait visible qu'après un échauffement convenable.

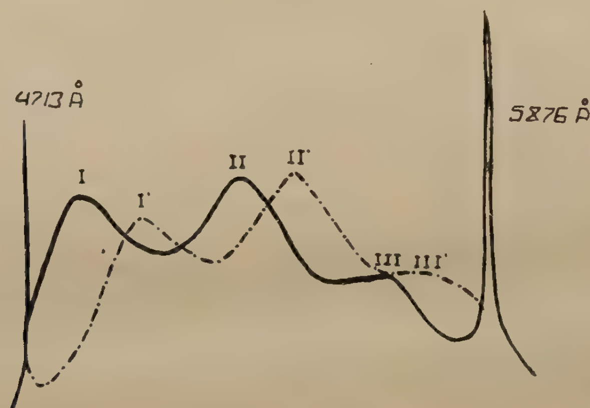


Fig. 1.

Pour différents solvants l'intensité de la fluorescence est différente. Les temps de pose s'étendaient de deux minutes à une heure.

Les photographies des spectres obtenus ont été photométrées à l'aide d'un microphotomètre enrégistreur de Moll.

La figure 1 représente l'enrégistrement obtenu pour des solutions dans l'éther éthylique (—) et dans le sulfure de carbone (– · – · –).

La fluorescence de tribenzyldécacyclène présente trois maxima: I et II sont assez nets. Leurs fréquences ont été déterminées avec une précision de 20—30 cm^{-1}. Le maximum III, comme on le voit sur la photographie, se présente sous la forme d'une ligne presque horizontale, l'erreur d'évaluation de sa position y est donc beaucoup plus grande. Il y a encore une bande dans le rouge, mais celle-ci est déjà si indistincte, que je n'en ai pas tenu compte.

En comparant les spectres de la fluorescence de différentes solutions, réunis dans le tableau I, on voit que toutes les bandes sont déplacées dans le même sens.

Tableau I.

Longueurs d'onde et les fréquences des maxima d'intensité des bandes d'émission des solutions du tribenzyldécacyclène dans de divers solvants.

	Solvant	Indice de réfraction pour la raie D	Densite	Longueurs d'onde			Fréquences		
				I	II	III	I	II	III
1	Éther éthylique	1,35	0,72	4812	5160	5530	20780	19380	18100
2	Éther de pétrole	—	0,64	4821	5166	5530	20740	19360	18100
3	Héxane	1,376	0.66	4821	5166	5550	20740	19360	18000
4	Acétone	1,366	0,79	4833	5177	5530	20690	19320	18100
5	Alcool éthylique	1,362	0,79	4833	5177	5530	20690	19320	18100
6	Acétate amylique	1,403	0,85	4836	5168	5530	20680	19350	18100
7	Gycloxéxane	1,42	0,799	4840	5177	5530	20680	19320	18100
8	Alcool butylique iso	1,395	0,81	4840	5181	5580	20660	19300	17900
9	Alcool amylique iso	1,405	0,81	4842	5190	5550	20650	19270	18000
10	Huile de paraffine	1,44	—	4842	5190	5550	20650	19270	18000
11	Huile de ricine	—	—	4859	5208	5580	20580	19200	17900
12	Tetrachlorure de carbone	1,46	1,60	4861	5208	5560	20570	19200	17950
13	Cymole	1,483	0,86	4863	5216	5560	20560	19170	17950
14	Toluène	1,495	0,86	4863	5222	5560	20560	19150	17950
15	Chloroforme	1,446	1,5	4868	5222	5560	20540	19150	17950
16	Benzène	1,502	0,88	4871	5222	5560	20530	19150	17950
17	Xylène ortho	1,510	0,89	4871	5225	5560	20530	19140	17950
18	Xylène meta	1,500	0,87	4868	5225	5560	20540	19140	17950
19	Xylène para	1,499	0,86	4868	5227	5560	20540	19130	17950
20	Chlorotoluène ortho	1,527	1,08	4878	5222	5580	20500	19150	17900
21	Chlorotoluène meta		—	4888	5235	5580	20460	19100	17900
22	Dichlorobenzène ortho	1,553	1,33	4890	5249	5580	20450	19050	17900
23	Dichlorobenzène meta	1,548	1,31	4890	5238	5580	20450	19090	17900
24	Sulfure de carbone	1,629	1,26	4936	5285	5680	20260	18920	17600
25	Bromoforme	1,589	2,8	4955	5285	5680	20180	18920	17600
26	Bromonaphtalène	1,659	1,48	—	5302	5680	—	18860	17600

La figure 2 représente le schéma de fréquence des maxima d'intensité des bandes d'émission. Les déplacements des maxima I et II ont les mêmes valeurs. Vu le fort effacement des autres bandes, il était difficile de s'assurer, si leurs déplacements étaient aussi les mêmes. Le faible rapprochement du maximum I vers le maximum II n'a été constaté que

pour le bromoforme. C'était probablement un phénomène secondaire provoqué par le solvant qui brunit sous l'action de la lumière. Egalement le bromonaphtalène absorbe les ondes courtes, ce qui provoque la déformation de la bande I.

Le spectre de fluorescence est déplacé par rapport à celui de l'absorption vers les ondes longues. La molécule émet alors un quantum d'énergie inférieur à celle du quantum absorbé. Le rapport des fréquences correspondantes est lié au rendement de la fluorescence. On peut se deman-

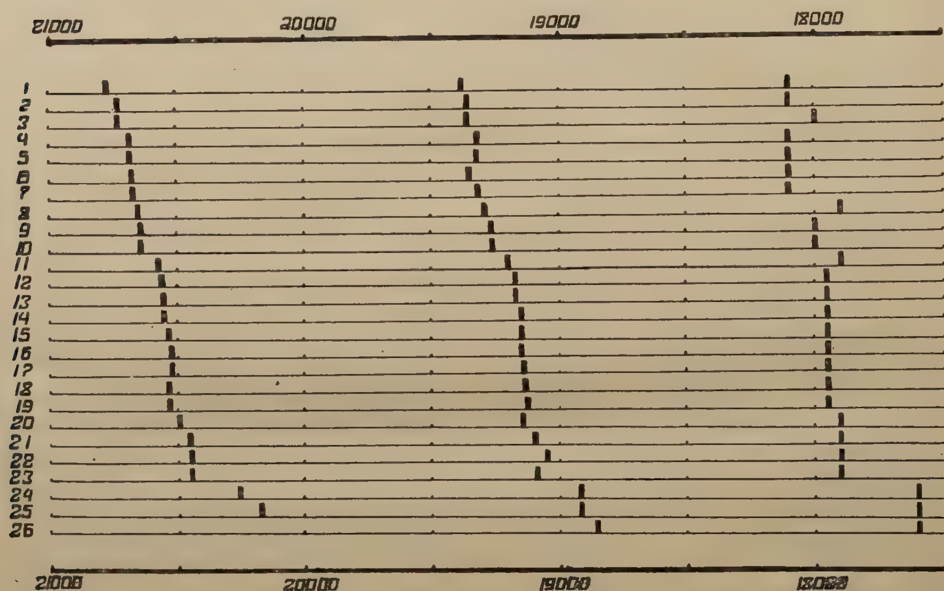


Fig. 2.

der si le spectre d'absorption subit des déplacements analogues à ceux du spectre de fluorescence, c'est-à-dire si l'influence du solvant se manifeste seulement par une variation du rendement ou bien si cette influence est plus profonde.

Dans ce but j'ai examiné la position des bandes d'absorption des solutions les plus caractéristiques: dans l'éther, le benzène et le bromoforme.

La lampe à incandescence „Vitalux" servait de source lumineuse à spectre continu dans le proche ultraviolet. Un faisceau parallèle de lumière traversait un récipient à deux fenêtres en quartz contenant la solution examinée et était projeté par une lentille sur la fente d'un spectrographe à optique en quartz. La lampe à mercure de Soltan donnait un spectre de comparaison.

Le tribenzyldécacyclène se dissout très bien dans le bromoforme; des couches de ½ mm à 2 mm suffisent pour obtenir un spectre d'absorption suffisamment net. Je prenais pour le benzène des couches de 2 à 4 mm; pour l'éther éthylique, à cause de la faible solubilité dans celui-ci, l'absorption ne se faisait remarquer que pour des couches de 8 à 20 cm

Tableau II.

Longueurs d'onde et les fréquences de maxima d'intensité des bandes d'absorption des solutions du tribenzyldécacyclène dans les divers solvants.

Solvant	Longueurs d'onde					Fréquences				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
Éther éthylique	3240	3430	3630	3820	4490	30860	29150	27600	26190	22280
Benzène	3251	3480	3683	3870	4502	30760	28740	27150	25840	22200
Bromoforme	3269	3515	3731	3911	4538	30590	28450	26800	25570	22030

d'une solution saturée. Les solutions examinées ayant des concentrations très différentes, afin de m'assurer que ce n'était pas cette différence qui produisait le déplacement du spectre, j'ai comparé les spectres d'absorption de deux solutions bromoformiques de différentes concentrations:

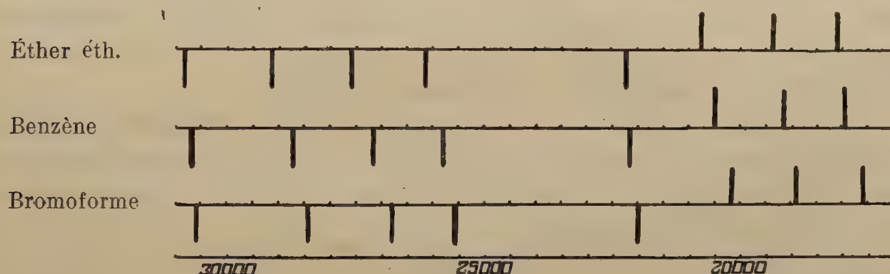


Fig. 3.

┬ les bandes d'absorption.
┴ les bandes d'émission.

d'une couche de 1 mm et d'une couche de 10 mm, celle-ci convenablement diluée. Les deux spectres ont été identiques.

Les spectres d'absorption montrent toute une série de maxima, parmi lesquels ceux de grande fréquence sont plus nets que les autres.

J'ai noté sur le tableau II seulement les maxima relativement distincts. La bande V a été déterminée à l'aide d'un comparateur avec une

précision relativement faible, les autres bandes au moyen du microphotogramme avec une erreur ne dépassant pas environ 40 cm $^{-1}$.

La figure 3 représente le schéma des fréquences des maxima d'intensité des bandes d'émission et d'absorption pour trois solutions. On voit que, en passant de l'éther éthylique au bromoforme, toutes les bandes d'absorption se déplacent vers le rouge, donc dans le même sens, que dans le cas des spectres d'émission. Les déplacements des diverses bandes ne sont pas égaux. La bande I, appartenant aux groupes du naphtalène et n'excitant pas de fluorescence [2]), subit un déplacement plus petit que les autres. On voit, que l'influence du solvant n'est pas la même pour différentes liaisons dans la même molécule.

On a cherché à établir une relation entre la position des spectres des solutions et les moments dipolaires des solvants [1]), [3]). Pour examiner cette question il faut choisir des solvants à moments dipolaires différents, mais aussi semblables que possible quant aux autres propriétés physiques. J'ai considéré comme les mieux adaptés à ce but les groupes d'isomères: xylène (ortho, méta, para), chlorotoluène (ortho, méta), dichlorobenzène (ortho, méta) et je n'ai pu constater aucun déplacement de quelque signification. Par contre, des solvants à moments dipolaires peu différents, comme l'éther éthylique (1,2) et le bromoforme (1,3), causent de grands déplacements des spectres. Le moment dipolaire du solvant n'exerce donc pas d'influence prononcée sur le déplacement du spectre du tribenzyldécacyclène. Il est possible que ce n'est que la position respective des bandes, c'est-à-dire par exemple leur rapprochement observé dans le cas du biacène [1]), qui dépend du moment dipolaire.

On a essayé également, d'ailleurs sans succès, de trouver une relation entre la position des spectres des solutions et la constante diélectrique du solvant: de même la densité n'est pas un facteur important, comme on peut le voir dans le tableau I.

Déjà en 1877 Kundt, se basant sur les recherches sur l'absorption des solutions de plusieurs colorants, formulait la règle que, en général, avec l'augmentation de la dispersion du solvant, le spectre d'absorption se déplace vers le rouge. Pour le tribenzyldécacyclène la règle de Kundt, appliquée à la fluorescence, est confirmée par mes expériences. J'ai fait quelques essais afin de trouver une relation quantative.

Dans les figures 4 et 5 j'ai tracé les courbes représentant les variations des fréquences des bandes en fonction du carré de l'indice de réfraction du solvant. Tous les indices sont pris pour la raie *D*. La figure 4 se rapporte à la bande I, la figure 5 à la bande II. On voit que presque tous les points, à peu de chose près, se trouvent sur une ligne droite. Les droites obtenus pour le bandes I et II ont la même inclinaison.

En général, l'augmentation du coefficient de réfraction des liquides est accompagnée d'une augmentation de la densité. Le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le bromoforme y montrent de grands écarts. Les densités de ces composés sont beaucoup plus grandes que celles des solvants à indices de réfraction peu différents (voir le ta-

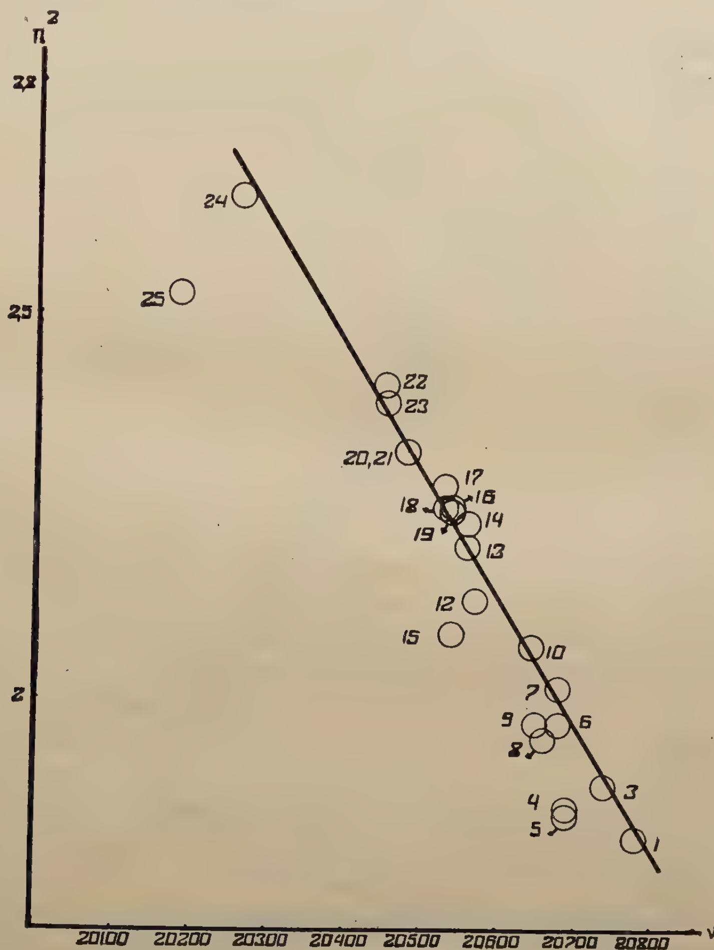


Fig. 4.

bleau I). Sur les diagrammes ces solvants montrent des déviations de la droite vers les ondes longues. Ce résultat est en contradiction avec la théorie de V a i l l a n t [5]) qui, en se basant sur les recherches sur l'absorption des solutions d'érythrosine, admet qu'avec l'accroissement de la densité du solvant le spectre d'absorption se déplace vers les ondes courtes.

Des déviations de la ligne droite, également vers les ondes longues, sont observées dans le cas des solutions dans l'acétone et dans les alcools. J'ai examiné la fluorescence des solutions alcooliques à une température plus élevée; c'est pourtant peu vraisemblable qu'un échauffement relativement faible puisse causer des déplacements perceptibles.

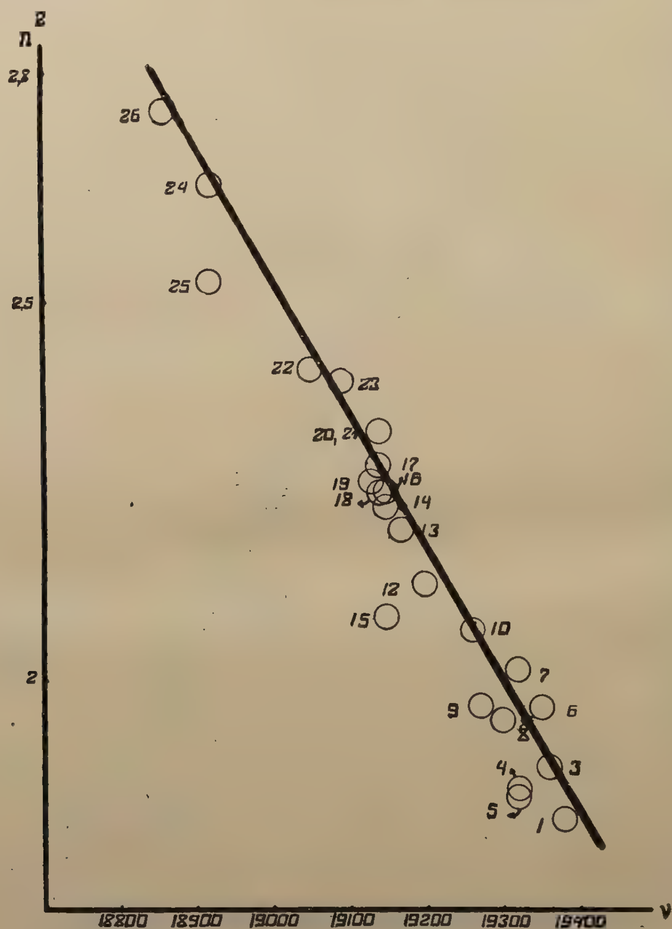


Fig. 5.

Il serait intéressant de savoir comment réagissent les bandes distantes l'une de l'autre, c'est-à-dire s'il existe une relation quelconque entre les déplacements observés pour deux bandes différentes et les indices de réfraction correspondants à ces bandes. Toutefois, les bandes I et II étant trop proches l'une de l'autre et celles de plus grande longueur d'onde étant trop floues, je n'ai pu obtenir aucune précision sur cette relation.

La fluorescence de tribenzyldécacyclène ne présentant que de petits écarts par rapport à la relation linéaire entre les fréquences des maxima d'intensité des bandes et le carré de l'indice de réfraction, on pouvait supposer que cette relation se retrouve avec la même exactitude aussi pour d'autres colorants. Des recherches conduites jusqu'à ce jour il résulte toutefois que la règle n'est pas générale. Il est possible que dans le cas des solvants chimiquement neutres les exceptions se réduisent à une variation de la position réciproque des bandes, tandis que la position de la partie médiane du spectre dépendrait, peut-être, de l'indice de réfraction.

Résumé des résultats.

On a déterminé les fréquences des maxima d'intensité des bandes de fluorescence des solutions de tribenzyldécacyclène dans vingt-six solvants et les fréquences des maxima d'absorption pour trois solutions les plus caractéristiques.

On a constaté que:

1) Le changement du solvant est accompagné d'un déplacement de toutes les bandes d'émission dans le même sens.

2) Les différences des fréquences des maxima des bandes de fluorescence conservent les mêmes valeurs.

3) Le moment dipolaire, la constante diélectrique et la densité du solvant n'ont pas d'influence importante sur la position du spectre d'émission de la solution.

4) L'augmentation de l'indice de réfraction du solvant provoque le déplacement du spectre vers le rouge.

5) Il existe une relation linéaire entre la fréquence des maxima des bandes et le carré de l'indice de réfraction du solvant.

6) Toutes les bandes d'absorption subissent des déplacements dans le même sens que celui des bandes d'émision.

7) Les bandes d'absorption appartenant à différents groupes contenus dans le tribenzyldécacyclène subissent des déplacements de grandeur différente.

Je tiens à exprimer ma plus profonde reconnaissance à M. le Professeur Dr. S. Pieńkowski, pour m'avoir indiqué le sujet du présent travail, ainsi que pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

BIBLIOGRAPHIE.

1. B. Twarowska, Acta Phys. Pol. *II*, 267, 1933.
2. B. Klarner, S. Woszczerowicz, Acta Phys. Pol., *II*, 1, 1933.
3. G. Scheibe, S. Lederle, ZS. f. Phys. Chem., *VI*, 247, 1929.
4. H. Kayser, Handbuch d. Spectroscopie, *III*, 80, 1906.
5. M. P. Vaillant, Journal de Phys., (VI), *VIII*, 391, 1927.

Manuscrit reçu le 14 septembre 1934.

Józef Patkowski.

Note on the variation of the continuous absorption of bromine vapour with density and temperature[1]).

O zmianach w rozkładzie natężenia ciągłego widma absorbcyjnego pary bromu w zależności od gęstości i temperatury.

Streszczenie.

Zbadano rozkład natężeń absorbcji ciągłej pary bromu w zależności od gęstości i ustalono gęstość, przy której dwa występujące maxima absorbcji ukazują się najwyraźniej i oddzielnie. Długość fali głównego maximum przypada na 4060 ± 10 Å, drugiego zaś słabszego maximum na 5107 ± 2 Å, t. j. na t. zw. punkt zbieżności głównego systemu absorbcji. Zbadano również jakościowo zależność powyższego rozkładu od temperatury w granicach od 20° do 740° *C*. Zmiany zachodzące w sąsiedztwie głównego maximum uwidocznione są na mikrofotogramach (fig. 2) i spektrogramach (fig. 3). Wykazują one ze wzrostem temperatury: rozszerzanie się zakresu absorbcji ku fioletowi, cofanie się od czerwieni i jednoczesne stopniowe słabnięcie maksymalnego natężenia absorbcji aż do prawie zupełnego zaniku maximum przy 800° *C*. Stwierdzono, że drugie maximum (przy 5107 Å) zachowuje się w sposób odmienny: pasmo to nie rozszerza się ze wzrostem temperatury na boki i stopniowo słabnąc znika już przy 310° *C*. Omówiono różnice zachodzące w rozkładzie widma ciągłego bromu i chloru w zależności od temperatury.

Przyporządkowanie pasma 5107 Å do znanych systemów absorbcji bromu napotyka na trudności. Wyniki bowiem doświadczeń skłaniają do

[1]) A short account of this work was presented to the Meeting of the Polish Physicists, Warsaw, September 1932.

przypuszczenia, że maximum to jest związane z najniższym stanem wibracyjnym $v'' = 0$ głównego systemu absorbcyjnego. Wniosek taki trudno jednak powiązać z kwantową teorją widm ciągłych.

Zakład Fizyki II Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie.

Rękopis otrzymany dn. 17 września 1934.

The continuous absorption contiguous to the main absorption system of halogen molecules became a subject of special interest, when Franck succeeded in interpreting it and the Franck-Condon principle made it possible to predict roughly its intensity distribution.

This distribution was previously investigated at room temperature by Ribaud[1]) and Halban and Siedentopf[2]). Its variation with temperature has been recently studied experimentally for chlorine vapour by Gibson and Bayliss[3]) and theoretically by Gibson, Rice and Bayliss[4]).

In the case of bromine vapour this variation was only briefly described by Vogt and Königsberger[5]).

Although bromine is in this respect less suitable for quantitative analysis than chlorine, it is of special interest because of the double maxima of the continuous absorption suspected by Ribaud[6]). The latter has inferred the existence of a second maximum (at 5100 A. U.) from the irregularity in the shape of the absorption curve. It was to be hoped, that the examination of the changes of these two absorption maxima with rising temperature will permit of coordinating them with the known band systems.

With this view the following experiments have been undertaken.

In order to determine the influence of the temperature on the maxima of intensity it was necessary to determine the vapour density, at which the investigated maxima are most distinctly separated.

---

1) G. Ribaud, Ann. de Physique *12*, 107, 1919.

2) H. V. Halban and K. Siedentopf, Zs. f. ph. Ch. *103*, 71, 1922.

3) G. E. Gibson and N. S. Bayliss, Phys. Rev. *44*, 188, 1933.

4) G. E. Gibson, O. K. Rice and N. S. Bayliss, Phys. Rev. *44*, 193, 1933.

5) K. Vogt and J. Koenigsberger, Zs. f. Phys. *13*, 292, 1923.

6) G. Ribaud l. c.

For this purpose a series of absorption spectrograms were taken at different vapour densities.

The absorption tube of fused silica of 150 cm length and 2,5 cm in diameter, was provided with plain windows at both ends and with a side vessel, containing liquid bromine.

The density of the bromine vapour was controlled by varying the temperature of the side vessel. „Chemically pure" bromine destilled three times in vacuo und dried over freshly sublimated P_2O_5 was destilled into the absorption tube, which had been heated for many hours at ca 800° *C*, in order to remove the occluded gases from the walls. The tube was then sealed off. As a source of light a Nernst filament was used. The spectrograms were taken with a Hilger Small Quartz Spectrograph and a Hilger E. 3 Spectrograph. The time of exposure was kept constant for the whole series and the spectrograms were taken on the same plate.

Fig. 1 shows the changes of the continuous absorption spectrum of bromine vapour with gradually increasing density; (the corresponding temperature of the side vessel is indicated on the right of the figure).

The main features of the changes of the intensity distribution are as follows:

The narrow main absorption (at about 4200 Å) band appearing at the smallest density (— 53° *C*) broadens with increasing density in both directions, but with a distinct preponderance towards the long waves.

On this side of the main absorption band, a second narrow continuous absorption band appears at the density corresponding to — 45° *C* of the side vessel. This band broadens with increasing density only towards the short waves and at (— 35° *C)* flows together with the main absorption.

This band shows a rather abrupt slope of the intensity towards the red side.

From many microphotometric records the following results were obtained. The maximum of the main absorption band when it is narrow and prominent (at — 53° *C*) lies at 4060 A. U.

The wave length corresponding to the maximum absorption when the band is broad and covers the region 3670—4720 A. U. is about 4120 A. U. All these measurements were made with an accuracy of ± 10 A. U.

The wave length 5107 ± 2 A. U. of the other maximum of absorption was measured on the microphotometric record of the spectrum taken with the Hilger E 3 Spectrograph and this maximum lies just at the long wave edge, which practically coincides with the convergence point of the main absorption system $^1\Sigma_g^+ \longrightarrow O_u^+$ (5107 A. U.).

Fig. 1 indicates also the density at which both absorption bands appear on the spectrograms with intensity and broadness, suitable for further investigation (— 43° *C* of the side vessel).

The investigation of the influence of the temperature on the intensity distribution in the continuous absorption spectrum of bromine vapour was carried out with a shorter absorption tube (94 cm length) without the side vessel, which was removed when its temperature inside was — 43° *C*.

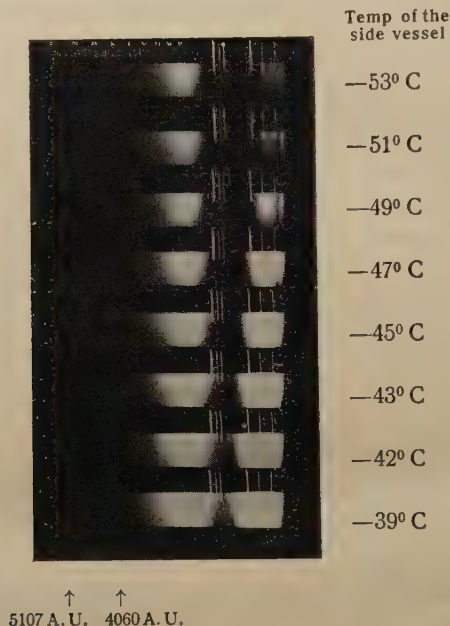


Fig. 1. [1]).

The temperature at which all the absorption spectrograms were taken being always above — 43° *C*, the vapour was unsaturated and its density constant. All other conditions (the time of exposure, the intensity of the source etc.) reimained unchanged except the vapour temperature which was changed from 20° to 740° *C*.

A small Fuess' Spectrograph and a Hilger E 3 were used. The temperature of the electric furnace was measured with *Pt-PtRh* thermocouples with an accuracy ± 10° *C*.

The microphotometric records of the spectrograms made at 20°, 180°, 380°, 580° and 740° *C* of the vapour are collected in Fig. 2.

[1]) This spectrogram was kindly taken for me by Prof. W. E. Curtis F. R. S. after my departure from Newcastle on Tyne.

It shows the temperature changes in the distribution of the absorption intensity in the neighbourhood of the maximum of the main band.

The level of full blackening (deflection zero) corresponds to the horizontal part of the curve; the ordinates below this level give roughly the intensity distribution of the absorption bands. The wave lengths above the figure indicate the spectral region under consideration.

The discontinuity on the right of the curves is due to an opaque screen placed on the plate and cutting off the short wave end of the spectra from 3600 A. U. downwards.

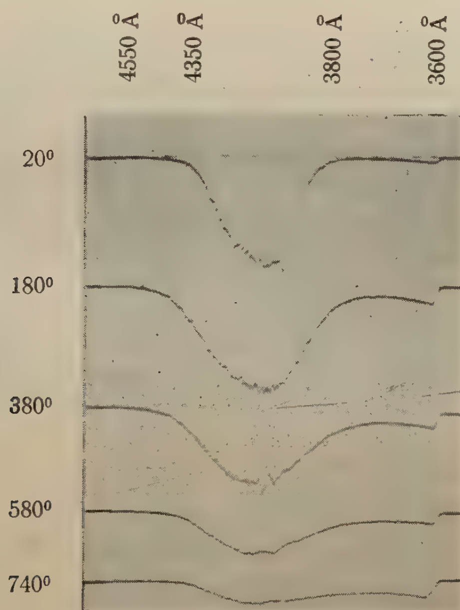


Fig. 2.

From Fig. 2 it is obvious that the main absorption band broadens when the temperature rises from 20° to 180° *C*, its maximal intensity getting smaller. This broadening takes place in both directions, being more prominent towards the short waves.

The next temperature change from 180° to 380° *C* cancels the previous broadening towards the red side causing a further increase of the absorption range towards the violet and a further decrease of its maximal intensity.

The same kind of changes are to be seen on further records, which become ever shallower so that on the record for 740° *C* the main maximum is scarcely visible; at the same time the absorption band moves towards

the violet end of the spectrum, its short wave limit reaching about 3000 A. U. at 740° *C*.

The main characteristic features of the above changes can also be seen on the spectrograms of Fig. 3.

Comparing these results with those obtained by Gibson and Bayliss for chlorine vapour one notes the same general dependance on the temperature: broadening of the absorption band and decreasing of the maximal intensity. Nevertheless, these changes differ largely in some important points. In the case of chlorine the absorption broadens with

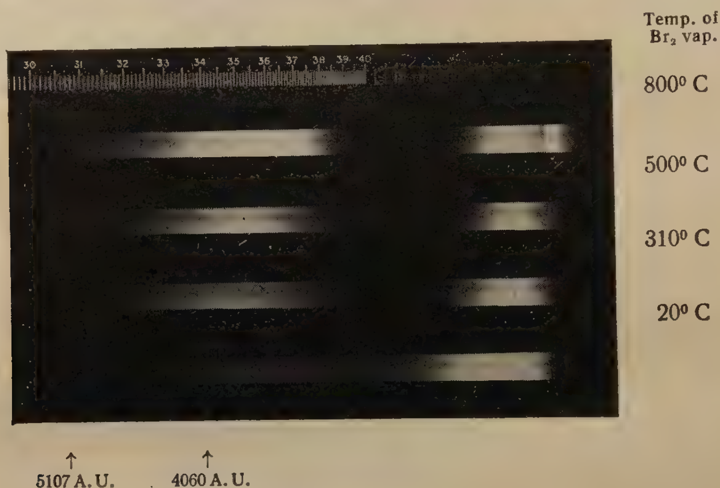


Fig. 3.

increasing temperature at first on the red side only (in Br_2 on both sides). A marked increase of the chlorine absorption on the violet side does not appear below 580° *C*, and it is less prominent than on the long wave side.

The differences in question can be explained only after quantitative data are avaible; further research on these lines is now in progress.

The above changes cannot be explained even qualitatively on the basis of the Franck-Condon principle applied to $U(r)$ potential energy curves for two electronic states of the main absorption system [1], since these changes are connected with the very imperfectly known repulsion parts of these curves.

The exact measurements of the changes of the absorption coefficient at various temperatures will allow, on the contrary, to deduce with help od Gibson, Rice and Bayliss method a valuable corrections to Morse $U(r)$ curve for the excited state of Br_2.

---

[1]) R. S. Mulliken, Rev. of Mod. Phys. *4*, 17, 1932.

Returning to the second maximum at 5107 A. U. it is distinctly seen on Fig. 3, that it disappears completely at a lower temperature than the chief maximum. Moreover, a detailed examination of the gradual changes for temperatures between 20° and 310° C has shown, that the maximum at 5107 A. U. weakens slowly without any broadening.

The behaviour of the 5107 A. U. band is rather unusual since: a) the distinct limit at long wave side remains unchanged with increasing density and coincides with the convergence point of the main system, and b) the intensity of absorption decreases with rising temperature without any broadening and disappears at rather low temperature 310° C. These features seem to suggest that the band at 5107 Å. U. is anyhow connected with the lowest vibrational initial level $v'' = 0$ and probably with the zero progression of the main system, whereas the current theory predicts only one maximum corresponding to the lowest vibrational state. This maximum is known to lie at 4060 A. U.

Besides the above changes of the intensity distribution, Fig. 3 shows also a gradual broadening of the continuous absorption from the red end (at about 5400 A. U.) of the plate progressing with the rising temperature towards the short waves. If this effect is genuine, it is probably due to the temperature change of the continuous absorption connected with the near infra-red system $^1\Sigma_g^+ \longrightarrow 1_u$. This absorption band which is overlapped at room temperature by the main band system, spreads probably out, (like the one at 4060 A. U.) with temperature towards the short waves.

It is also worth mentioning that bromine vapour heated to 740° C becomes quite transparent in the region 5100 to 4600 A. U. and can be used for this region as a filter.

The first part of this investigation was carried out at the Armstrong College Newcastle on Tyne. The author wishes to express his most sincere thanks to the Head of the Physical Department Prof. W. E. Curtis F. R. S., for his hospitality and helpful interest during this research. The authors hearty thanks are also due to L. Dąbrowski M. Sc. for his valuable help during the above experiments.

Physical Laboratory, Stefan Batory University, Wilno (Poland).

Received September 17-th, 1934.

S. Pieńkowski i Z. Kuleszanka.

Structure microcristalline des épines.

Budowa krystaliczna kolców drzew.

Streszczenie:

Badania prowadzone poprzednio przez S. Pieńkowskiego[1]) nad uporządkowaniem krystalitów celulozy w drewnie wykazały, że krystality te stanowią zbiór uporządkowany w stosunku do ścianek komórki oraz, że stopień ich uporządkowania zwiększa się wraz ze wzrostem ścisłości drewna. W dalszym ciągu badań nad strukturą celulozy w drewnie Schmidtówna[2]) ustaliła, że wraz ze wzrostem stopnia uporządkowania krystalitów celulozy wzrasta również wytrzymałość drewna na rozerwanie.

W pracy poniższej badano stopień uporządkowania składników krystalicznych w kolcach roślin w związku z charakterystyczną dla utworów tych twardością, to znaczy wytrzymałością na ugięcie. W tym celu prześwietlane były próbki grubości około 0,5 mm, wycięte z kolców akacji równolegle do kierunku ich osi, wiązką promieni X z antykatody miedzianej, skierowaną prostopadle do osi kolca. Rentgenogramy kolców (rys. 1, 2), otrzymane w powyższy sposób, wykazały istnienie kierunku paratropowego o znacznej dyspersji. który pokrywa się z kierunkiem osi kolca. Jednak, przy porównaniu stopnia uporządkowania krystalitów celulozy w zwykłych włóknach drewna (rys. 3) ze stopniem uporządkowania tychże krystalitów w kolcach akacji, okazało się, że stopień uporządkowania krystalitów w kolcu akacji w kierunku osi kolca jest znacznie mniejszy niż w zwykłem drewnie. Stąd wniosek. że za twardość, ce-

---

[1]) S. Pieńkowski, ZS. f. Phys., *63*, 610, 1930; Spraw. P. T. F., *V*, 275, 1931.

[2]) B. Schmidtówna. Acta Phys. Pol., *I*, 103, 1932.

chującą kolce akacji, nie jest odpowiedzialny stopień uporządkowania krystalitów celulozy w kierunku osi kolca. Rys. 4 przedstawia rentgenogram kolca akacji otrzymany przy prześwietlaniu go wiązką promieni X równoległą do jego osi. Brak maximów na pierścieniach Debye'a-Scherrera, widoczny na rys. 4, świadczy o braku kierunku paratropowego w płaszczyźnie prostopadłej do osi kolca.

Zestawiając rentgenogramy kolca akacji (rys. 1, 2, 4) z rentgenogramem zwykłej celulozy (rys. 3), możemy zaobserwować pewne cechy charakterystyczne dla kolca akacji:

1. Na rentgenogramie kolca (rys. 1. 2) występują punkty Lauego, rozrzucone bezładnie, co świadczy o występowaniu w kolcu akacji jakiegoś obcego składnika, którego krystality nie są uporządkowane.

2. Rentgenogramy kolca w zestawieniu z rentgenogramem zwykłych włókien drewna zawierają oprócz pierścieni zwykłej celulozy także i inne pierścienie. Na rys. 1 mamy dwa takie pierścienie, odpowiadające odbiciu wiązki promieni $K\alpha$ *Cu* i $K\beta$ *Cu* od płaszczyzny krystalograficznej, określonej przez okres rentgenowski $d = 3,4$ Å (wyliczony przy założeniu ugięcia 1-szego rzędu). Pierścienie te pochodzą od jakiegoś obcego składnika „*S*", którego obecność nie jest uzależniona od obecności składnika, reprezentowanego przez punkty Lauego. Istnieją bowiem rentgenogramy kolca, na których występuje pierścień charakterystyczny dla składnika „*S*", a na których brak punktów Lauego charakterystycznych dla składnika wymienionego wyżej w punkcie 1-m.

3. Pierścienie na rys. 1, 2, 4, ostrzejsze aniżeli na rys. 3, świadczą o lepszem wykształceniu kryształów w kolcu akacji.

4. Największe natężenie wykazuje pierścień odnoszący się do zwykłej celulozy, oznaczony na rys. 4 przez II i odpowiadający odbiciu wiązki promieni $K\alpha$ *Cu* od płaszczyzny krystalograficznej (002) zwykłej celulozy. Pierścień dany przez składnik „*S*" jest znacznie słabszy, stąd wniosek, że składnik „*S*" występuje w mniejszej ilości niż celuloza.

5. Maxima zaczernień na pierścieniach celulozy i składnika „*S*" są jednakowo rozmieszczone, co dowodzi, że oba te składniki posiadają wspólny kierunek paratropowy. Nasuwa to wniosek, że uporządkowanie obu rodzajów kryształów musiało mieć miejsce pod wpływem tego samego czynnika.

Rys. 5, 6 przedstawiają fotografje przekrojów kolca w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach. Przekrój w kierunku osi kolca (rys. 5) wykazuje wyraźne uporządkowanie komórek w pobliżu kory, przyczem kierunek uporządkowania komórek pokrywa się z kierunkiem paratropowym. W przekroju poprzecznym (rys. 6) nie można zaobserwować kierunku uporządkowania komórek.

W przeciwieństwie do wyżej wskazanych cech kolca akacji, inny charakter wykazuje kolec kaktusa, odznaczający się również specjalną twardością. Rentgenogram kolca kaktusa (rys. 7), otrzymany przy prześwietleniu kolca wiązką promieni *X* w kierunku prostopadłym do jego osi, wykazuje, że kolec kaktusa zawiera tylko zwykłą celulozę. Uporządkowanie krystalitów celulozy w kolcach kaktusa jest nieco lepsze aniżeli uporządkowanie tychże krystalitów w zwykłych włóknach drewna.

Z powyższych danych wynika, że:

1. Twardość kolców akacji oraz kaktusa nie jest związana wogólności ze stopniem uporządkowania krystalitów w celulozie.

2. Rentgenogramy kolców akacji wykazują ponadto cechy następujące:

a) w większości przypadków obecność punktów Lauego;

b) zawsze obecność pierścieni różniących się od pierścieni celulozy, a należących do nie określonego bliżej składnika „*S*". Przyczem składnik „*S*" nie jest tem ciałem, które daje punkty Lauego;

c) wybitną ostrość pierścieni Debye'a-Scherrera, wskazującą na lepsze wykształcenie kryształów zarówno celulozy jak i składnika „*S*".

3. Kolce kaktusa wykazują lepsze uporządkowanie krystalitów celulozy, aniżeli zwykłe włókna drewna.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 18 września 1934.

Dans une note antérieure l'un de nous [1]) a montré que les microcristaux de cellulose dans le bois présentent un certain degré d'orientation par rapport aux parois des cellules et que cette orientation est d'autant plus parfaite que l'échantillon étudié est plus compact et les cellules plus serrées.

M-elle B. Schmidt [2]) qui a continué ces recherches a pu mettre en évidence un parallelisme remarquable entre le degré d'orientation des cristaux et la résistance du bois à la rupture, les échantillons à orientation plus régulière ayant une limite de rupture plus élevée.

---

[1]) S. Pieńkowski, ZS. f. Phys. *63*, 610, 1930; C. R. Soc. Pol. de Phys. *V*, 275, 1931.

[2]) B. Schmidtówna, Acta Phys. Pol. *I*, 103, 1932.

Nous nous sommes proposé d'étendre cette étude à d'autres propriétés du bois, en particulier d'examiner l'orientation des cristaux dans les parties du bois possédant une grande résistance à la fléxion. Nous avons choisi à cet effet des épines d'acacia et de cactus, ces excroissances possédant une dureté et une résistance à la fléxion tout à fait exceptionnelles.

Nous avons donc préparé de petits échantillons découpés de ces épines, d'épaisseur de l'ordre de 0,5 mm. L'examen de l'orientation des cristaux était effectué en prenant des diagrammes aux rayons *X* du cuivre par la méthode de Debye-Scherrer. Le diamètre de la section du faisceau incident ne dépassait pas 0,3 mm.

La direction paratropique des cristaux de cellulose étant, comme on l'a montré dans la note précitée, parallèle à l'axe du tronc, il nous a semblé raisonnable de rechercher un effet analogue par rapport à l'axe

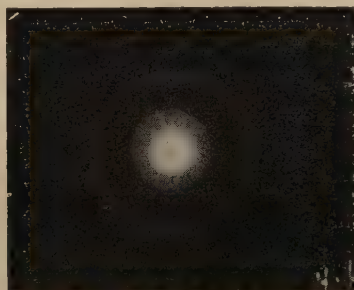


Fig. 1.

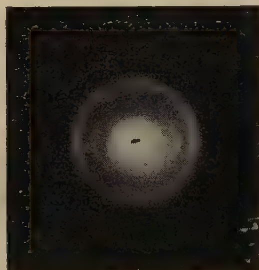


Fig. 2.

de l'épine. Nous avons commencé par prendre des diagrammes en dirigeant le faisceau de rayons *X* perpendiculairement à cet axe. Nous avons obtenu de cette manière les photographies présentées dans les fig. 1 et 2 (épines d'acacia).

On remarque dans la fig. 1 que l'anneau le plus intense, qui à première vue semble tout-à-fait diffus, est en effet composé de quatre anneaux bien distincts. On observe, en outre, des taches de Laue éparses çà et là sur le cliché. De faibles maxima d'intensité le long de la circonférence des anneaux sont visibles sur la photographie de la fig. 2. La position des maxima montre que la direction paratropique des cristaux a une tendence à se placer parallèlement à l'épine: la dispersion de la direction privilégiée est toutefois de beaucoup supérieure à celle observée dans le bois ordinaire, p. ex. du pin dont une photographie est montrée dans la fig. 3 à titre de comparaison. Un grand nombre de clichés obtenus pour différentes parties des épines ont donné des résultats identiques aux pré-

cédents. La dureté des épines n'est donc pas due à un degré spécialement élevé de l'orientation des microcristaux.

Nous avons pris également des photographies en dirigeant le faisceau parallèlement à l'axe de l'épine. La photographie de la fig. 4 qui a trait à l'acacia et qui a été prise de cette manière, montre un manque complet de maxima sur les anneaux, et par conséquent le manque d'orientation des cristaux dans un plan perpendiculaire à l'axe de l'épine. Une comparaison des photographies des épines (fig. 1, 2 et 4) avec celles de la cellulose dans le bois ordinaire (fig. 3) permet d'établir encore les faits suivants.

1. Les photographies des épines sont parsemées de taches de Laue absentes dans le cas de la cellulose. Ces taches sont dues à la présence de cristaux de dimensions plus grandes. La disposition irrégu-

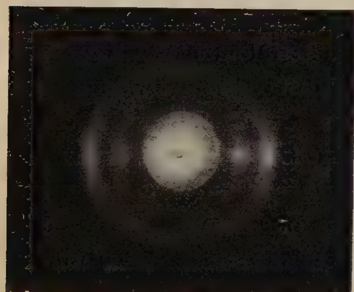


Fig. 3.

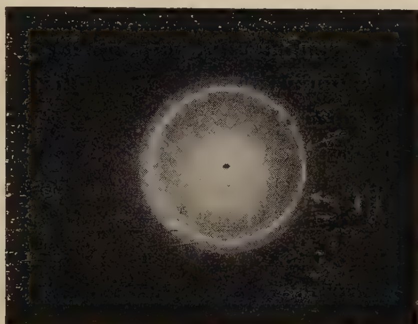


Fig. 4.

lière des taches est liée au manque d'orientation de ces cristaux. Des taches analogues peuvent être retrouvées dans les diagrammes d'un bois fortement résineux. Toutefois, ces dernières disparaissent lorsque la résine a été extraite du bois par un bain prolongé dans du benzène [1]). Ceci n'a pas lieu dans le cas des épines; les grands cristaux qui y existent ne sont donc pas ceux de la résine.

2. Les diagrammes des épines d'acacia montrent, à côté des anneaux de la cellulose, des anneaux supplémentaires qui ne sont certainement pas dus à celle-ci. Deux de ces anneaux sont visibles dans la fig. 1. L'emploi d'un filtre de nickel (0,02 mm d'épaisseur) arrêtant le rayonnement $Cu\,K\beta$ fait disparaître l'un des anneaux, tandis que l'autre, provenant du rayonnement $Cu\,K\alpha$ subsiste.

Numérotons I, II. III les anneaux de la fig. 4 par ordre de gran-

1) Voir S. Pieńkowski et L. Jurkiewicz, ce volume, p. 435.

deur croissante de leurs diamètres. L'anneau I correspond à la réflexion du rayonnement $Cu\ K\beta$ par le plan (002) de la cellulose, l'anneau II à la même réflexion du rayonnement $Cu\ K\alpha$, enfin l'anneau III ne peut être identifié avec aucun des anneaux de la cellulose et doit provenir d'une autre substance „*S*" étrangère et non identifiée. L'équidistance réticulaire de la maille de cette substance est égale à 3,4 Å (en supposant que la réflexion est de premier ordre). La présence de cet anneau ainsi que celle des taches de Laue montre l'existence dans l'épine de deux corps étrangers. Ces corps sont différents l'un de l'autre puisqu'il existe des diagrammes aux rayons *X* sans taches de Laue, mais présentant l'anneau en question très bien visible (fig. 4).

3. Les anneaux des figures 1, 2 et 4 sont beaucoup mieux définis que ceux de la fig. 3; les cristallites de la cellulose dans l'épine sont, par conséquent, mieux formés que dans le bois ordinaire.

4. La faible intensité de l'anneau III (fig. 4) en comparaison avec l'anneau II semble indiquer que le corps „*S*" est présent dans l'épine en plus faible quantité que la cellulose. Il est également à noter que les maxima d'intensité de tous les anneaux sont disposés de la même manière ce qui montre que le corps „*S*" et la cellulose ont la même direction privilégiée et que l'orientation de ces substances doit être produite sous l'influence d'un facteur commun. On pourrait chercher une explication de la dureté des épines dans la présence des cristaux du corps „*S*" dans ces excroissances. Des recherches conduites dans notre institut sur la structure microcristalline des noeuds dans le bois ont donné des résultats semblables. Ce serait la présence de la résine à côté de celle de la cellulose qui serait responsable de la grande dureté des noeuds.

Remarquons l'analogie qui aurait lieu entre les propriétés décrites ici et celles observées parfois dans les alliages métalliques; une faible quantité d'un métal étranger fait augmenter la résistance d'un alliage dans des proportions très élevées.

Des photographies agrandies des sections des épines d'acacia découpées parallèlement et perpendiculairement à l'axe des épines donnent une certaine confirmation à nos vues. On voit dans les fig. 5 et 6 que la section longitudinale contient dans la partie extérieure de l'épine des cellules orientées parallèlement à l'axe de celle-ci; dans la partie médiane l'orientation est moins régulière. L'orientation des cellules est la même que celle de la direction privilégiée des microcristaux. Dans la section transversale aucune direction privilégiée ne peut être décelée.

Remarquons enfin que les épines d'acacia et celles de cactus sont d'origine différente; ces dernières étant une forme particulière de feuilles. Toutefois, on devrait s'attendre à ce que la struc-

ture microcristalline de ces deux sortes d'épines soit pareille, sinon identique. Des diagrammes de Debye-Scherrer pris avec des épines de cactus (fig. 7) ne présentent ni l'anneau de la substance „*S*" mentionnée ci-dessus, ni les taches de Laue fréquentes dans le cas de l'aca-

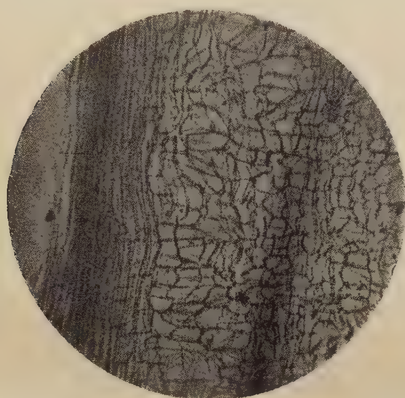


Fig. 5.

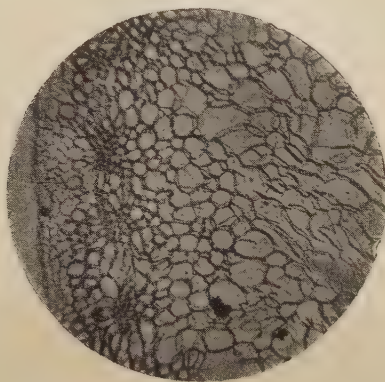


Fig. 6.

cia. Les anneaux du cactus ne diffèrent en rien de ceux de la cellulose ordinaire. L'orientation des cristallites est très régulière et dépasse même celle qu'on observe dans les fibres du bois.

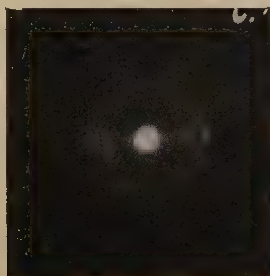


Fig. 7.

En résumant, nos recherches ont permis d'établir les faits suivants.

1. La dureté des épines n'est pas due, en général, à un haut degré d'orientation des microcristaux de la cellulose.

2. Les diagrammes relatifs aux épines d'acacia présentent des particularités suivantes:

a) Les clichés montrent fréquemment un certain nombre de taches de Laue dues à un corps étranger.

b) Les clichés montrent toujours des anneaux d'une substance S'' non identifiée différente de celle donnant les taches de Laue.

c) Tous les anneaux sont mieux définis que dans le bois ordinaire.

3. Les cristallites de cellulose dans l'épine du cactus sont orientés plus régulièrement que dans le bois.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 18 septembre 1934.

Bolesława Twarowska.

Influence de la température sur les spectres d'absorption des solutions de biacénaphtylidène.

Wpływ temperatury na widmo absorbcji biacenaftylidenu.

Streszczenie.

Widmo fluorescencji roztworów biacenaftylidenu (biacenu) było badane już poprzednio [1]).

Zależnie od rodzaju rozpuszczalnika otrzymano większe lub mniejsze zróżniczkowanie rozmytych w temperaturze pokojowej pasm fluorescencji na wąskie pasma przy — 180° *C*. Najwybitniejsze zróżniczkowanie widma fluorescencji otrzymano dla roztworu biacenu w ortoksylolu.

Jeżeli obniżenie temperatury (zmniejszenie fluktuacyj gęstości roztworu) wpływa na wyostrzenie poziomów energetycznych cząsteczki barwnika, to i w widmie absorbcyjnem powinna wystąpić analogiczna zmiana.

W pracy niniejszej badano więc widma absorbcji roztworu biacenu w o-ksylolu i w oleju parafinowym.

Zdawałoby się, jak to zaznaczono w pracy poprzedniej, że stan roztworu (krystaliczny lub bezpostaciowy) nie ma wpływu na stopień zróżniczkowania widma; zagadnienie to starano się również wyjaśnić.

Posługiwano się aparaturą analogiczną do stosowanej poprzednio. Naczyńko *C* (fig. 1), złożone z pierścienia z przyklejonemi kwarcowemi okienkami, umieszczano wewnątrz chłodnicy miedzianej *E*, zaopatrzonej w pręt miedziany *D*. Całość znajdowała się wewnątrz kwarcowego dewara. Dobierając odpowiednio wysokość poziomu ciekłego powietrza, można było otrzymać żądaną temperaturę. Jako źródła światła używano lampy „Vitalux" firmy „Osram", dającej silne widmo ciągłe do 2600 Å.

Zbadano widmo absorbcji roztworu biacenu w oleju parafinowym w temperaturze + 15° i — 180° *C*. (tablica 1, fig. 2 i 5). Okazało się, że

charakter widma w obu przypadkach jest ten sam. Pasma pozostają rozmyte, lecz są przesunięte nieznacznie ku czerwieni.

Widmo fluorescencji tego samego roztworu w temperaturze —180° (fig. 3, tabl. 2) ulega dość znacznej zmianie. Na mikrofotogramie (fig. 3) widać 11 wąskich pasm zamiast 3 rozmytych, jakie występują w temperaturze pokojowej.

Zupełnie inaczej zachowuje się widmo absorbcji roztworu biacenu w orto-ksylolu. Ochładzając ten roztwór stopniowo lub nagle, otrzymujemy warstwę absorbującą w stanie krystalicznym lub bezpostaciowym. Widmo absorbcji w obu przypadkach jest identyczne.

Można więc stwierdzić, że uporządkowanie, czy też nieuporządkowanie cząsteczek rozpuszczalnika nie ma wpływu na widmo biacenu.

Jak wskazuje fig. 4 i 5, rozmyte pasma absorbcji w temperaturze +15° rozpadają się przy —180° *C* na 29 wąskich pasemek (tabl. 3). Pozatem w tej temperaturze ukazuje się szerokie pasmo ciągłe od strony długofalowej (4200—4300 Å).

Już pierwszy rzut oka na mikrofotogram (fig. 4) wskazuje, że w układzie pasm istnieje pewna regularność. Pasma dają się uszeregować w grupy o stałej różnicy częstości. Możnaby podać schemat poziomów oscylacyjnych analogiczny do schematu dla benzolu (P. Pringsheim) (fig. 6) o kilku poziomach oscylacyjnych w stanie normalnym, nasuwają się tu jednak zastrzeżenia, związane z rozkładem natężeń pasm i oparte na prawie Boltzmanna.

Przedstawiono więc inny schemat (fig. 7), przypuszczając istnienie różnego rodzaju drgań własnych cząsteczki biacenu $C_{24}H_{16}$: schemat o jednym poziomie oscylacyjnym w stanie normalnym i o 9 różnych układach poziomów w stanie wzbudzonym.

Trzeba zaznaczyć, że różnica częstości w najsilniejszej grupie C pasm absorbcyjnych odpowiada częstości podstawowej drgań własnych dwu podwójnie związanych atomów węgla $C = C$, które stanowią zasadniczą grupę w cząsteczce biacenu.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego

Rękopis otrzymany dn. 18 września 1934.

Dans deux notes antérieures [1]) nous avons reporté les résultats de nos recherches sur la fluorescence et partiellement sur l'absorption des solutions du biacénaphtylidène [2]).

En faisant varier la température des solutions de + 15° *C*, à — 180° *C* nous avons pu mettre en évidence la décomposition de larges bandes floues de la fluorescence des solutions en bandes étroites d'aspect semblable aux raies spectrales.

Ce phénomène était particulièrement marqué dans le cas de la solution dans l'ortho-xylène.

Il fallait s'attendre à pouvoir déceler des phénomènes semblables dans les spectres d'absorption des solutions du biacène (biacénaphtylidène) en fonction de la température.

C'est l'étude de ces spectres qui fait l'objet du présent travail.

Appareillage

On a employé un dispositif expérimental analogue à celui utilisé dans le travail précédent.

L'appareillage se compose d'un bloc *E* de cuivre (fig. 1). muni d'une tige *D* et de deux ouvertures latérales. A l'intérieur du bloc on place une petite cuvette *C* avec deux fenêtres plan-parallèles en silice fondue.

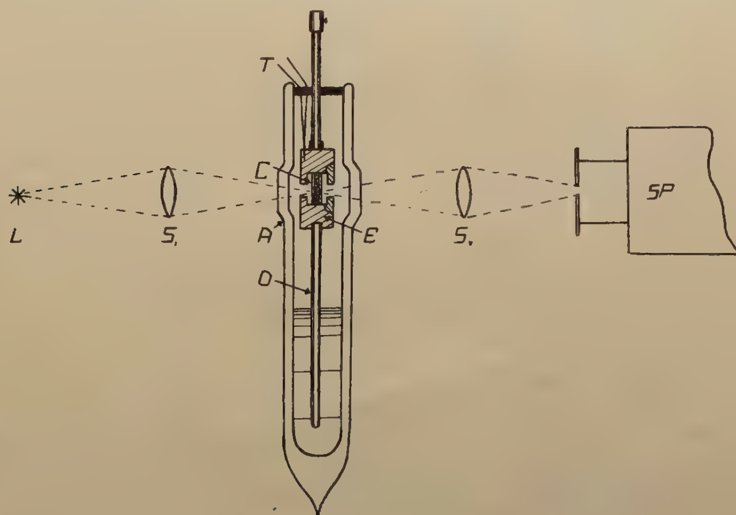


Fig. 1.

Les corps étudiés sont contenus dans cette cuvette. Le tout se trouve dans un vase de D e w a r; le réglage de la température de la solu-

tion est assuré par la variation de la hauteur du niveau de l'air liquide dans le vase.

Une lampe „Vitalux" (Osram) qui donne un spectre continu de grande intensité jusqu'à 2600 Å sert de source lumineuse.

Le faisceau de lumière de la lampe *L*, concentré par une lentille S_1, traverse la couche examinée. Une seconde lentille S_2 projette ce faisceau sur la fente d'un spectrographe à optique en quartz.

Les temps de pose variaient de 6 à 8 heures pour les couches amorphes et de 8 à 12 heures pour les couches cristallines.

L'épaisseur de la couche absorbante était de 2 à 3 mm aux températures basses et de 10 à 15 mm à + 15° *C*.

1. Solution dans l'huile de paraffine.

En premier lieu nous avons examiné les spectres d'absorptions des solutions saturées du biacène dans l'huile de paraffine.

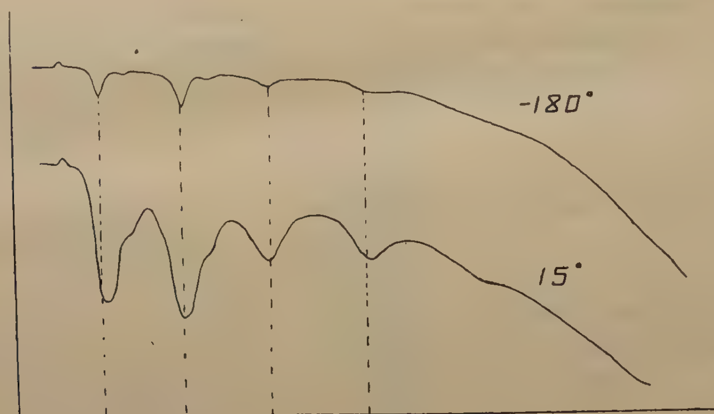


Fig. 2.

Les mesures des longueurs d'ondes des maxima des bandes d'absorption faites aussi bien sur les clichés (fig. 5, spectre 1 et 2) que sur les courbes d'enrégistrement microphotométriques, ont donné des résultats qui sont réunis dans le tableau I.

Dans nos recherches précédentes à + 15° *C* nous n'avant pu observer que quatres bandes d'absorption des solution de biacène, tandis que les photographies prises au moyen du spectrographe à une dispersion

plus grande et les couches absorbantes plus épaisses nous ont permis de déceler 6 bandes: quatre fortes et deux faibles (3900 et 3680 Å).

Tableau I.
Les longueurs d'onde des bandes d'absorption de solution de biacène dans l'huile de paraffine.

Température + 15 °C		Température — 180 °C	
λ	$\frac{1}{\lambda}$	λ	$\frac{1}{\lambda}$
3970 Å	25200 cm^{-1}	3990 Å	25100 cm^{-1}
3900	25600	3930	25400
3750	26700	3760	26700
3680	27200	3680	27200
3560	28100	3560	28100
3350	29850	3350	29850

Il est intéressant que, contrairement à ce que nous attendions, il n'y a presque pas de différence dans les deux spectres pris à différentes températures à l'exception d'un écalage des bandes vers le rouge à la température de l'air liquide.

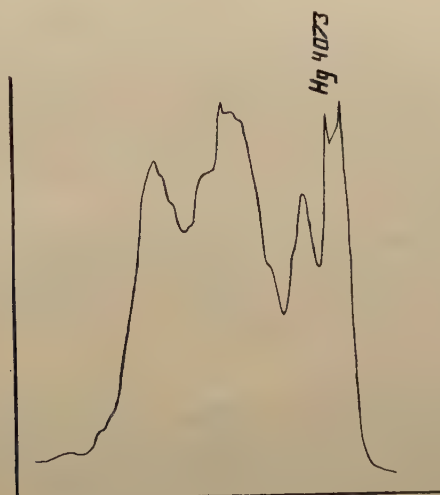


Fig. 3

Remarquons qu'un phénomène analogue a été observé par M-lle Makowiecka[3]) pour le spectre de fluorescence d'une solution de fluorocyclène dans l'acétone avec la cellulose à — 70° C.

Le fait que dans le cas observé ici des bandes larges ne se décomposent pas en bandes plus étroites nous a suggéré l'idée d'étudier la fluorescence de cette solution également à la température de l'air liquide.

La fig. 3 donne un microphotogramme du spectre obtenu et le tableau II les nombres correspondants des longueurs d'ondes des maxima des bandes.

Tableau II.

Les longueurs d'ondes des maxima des bandes de fluorescence de solution de biacène dans l'huile de paraffine.

λ	λ
4750 Å	4560 Å
4700	4360
4650	4350
4600	4250
4570	4150
4510	

La décomposition n'y est pas aussi marqué que dans une solution dans l'ortho-xylène [4]) et la bande 4090 Å n'y apparait pas. Toutefois à la place des trois bandes qu'on obtient pour la solution dans l'huile de paraffine à 15° *C* on trouve à la température de l'air liquide onze bandes assez bien définies.

On voit donc que le spectre d'absorption de la solution dans l'huile de paraffine se comporte d'une manière tout à fait différente de celui de fluorescence.

2. Solutions amorphes et cristallines.

On pourrait chercher une explication de ce fait en supposant qu'à la température de l'air liquide l'huile de paraffine n'est pas cristallin, ce qui a lieu dans le cas de l'ortho-xylène.

En effet, une étude aux rayons *X*, effectuée par M-lle Dembicka a montré que l'huile de paraffine reste amorphe même à — 180 *C*, tandis que l'o-xylène peut être soit cristallin, soit amorphe, ce qui dépend de la vitesse de réfroidissement [5]).

Tableau III.

Groupes	λ	$\frac{1}{\lambda}$	Différence	Nombres des vibrations	
A_1 A_2	4200 Å 4020	23500 cm^{-1} 24900	1600 cm^{-1}		
B_1 B_2 B_3	4150 3880 3650	24100 25800 27400	1700 1600	0—1 0—2 0—3	$\nu = 22400 + 1700\, v$
C_1 C_2 C_3 C_4	4080 3820 3580 3380	24500 26200 27900 29600	1700 1700 1700	0—1 0—2 0—3 0—4	$\nu = 22800 + 1700\, v$
D_1 D_2 D_3	4050 3800 3600	24800 26300 27800	1500 1500	0—1 0—2 0—3	$\nu = 23800 + 1500\, v$
E_1 E_2 E_3 E_4	4000 3780 3600 3420	25000 26400 27800 29200	1400 1400 1400	0—1 0—2 0—3 0—4	$\nu = 23600 + 1400\, v$
F_1 F_2 F_3 F_4	3940 3740 — 3420	25400 26700 — 29200	1300 1300 1200	0—1 0—2 0—3 0—4	$\nu = 24100 + 1300\, v$
G_1 G_2 G_3 G_4	3900 3740 3600 3460	25600 26700 27800 28900	1100 1100 1100	0—1 0—2 0—3 0—4	$\nu = 24500 + 1100\, v$
H_1 H_2 H_3 H_4	3860 3700 — 3420	25900 27000 — 29200	1100 1100 1100	0—1 0—2 0—3 0—4	$\nu = 24800 + 1100\, v$
I_1 I_2 I_3 I_4	3680 — 3540 3480	27200 — 28200 28700	500 500 500	0—1 0—2 0—3 0—4	$\nu = 26700 + 500\, v$

Pour trancher la question nous avons pris des photographies des spectres d'absorption d'une solution de biacène dans l'o-xylène amorphe ou bien à l'état cristallin à — 180° *C*.

Les photographies des spectres d'absorption obtenus dans ces conditions montrent que les deux spectres sont identiques (fig. 5, spectre 4 pour la solution cristalline).

On voit donc que l'état cristallin ou amorphe du solvant n'influence pas le spectre d'absorption de la solution de biacène.

Il est intéressant de comparer ces phénomènes à ceux observés dans la fluorescence d'autres solutions cristallines et amorphes (travail précédent). notamment dans l'éther éthylique, l'acétone et l'alcool amylique-iso.

Comme l'a montré M-lle Dembicka les deux premières de ces solutions sont cristallines à la température de l'air liquide, tandis que la troisième reste amorphe.

Le spectre de fluorescence du biacène dans le cas de ces solutions cristallines est moins bien différencié que dans les solutions amorphes.

Ceci n'est d'ailleurs pas une règle générale: on sait que dans le cas de l'o-xylène cristallin le spectre de fluorescence est plus différencié que dans tous les autres solvants étudiés.

Le groupement ordonné (de l'état cristallin) ou désordonné (de l'état amorphe) des molécules du solvant ne constitue donc pas un facteur définissant les variations du spectre de fluorescence et d'absorption du colorant.

Les cristaux de biacène sont orthorhombiques [6]), ceux d'o-xylène sont monocliniques [7]) classe C_{2h}, $\beta = 94^0$, $(a : b : c = 1{,}6086 : 1 : 1{,}0229)$. Il est probable que le biacène forme avec le solvant des cristaux mixtes. On l'a déjà constaté pour les cristaux de la solution de biacène dans le para-dichloro-benzène [6]).

La concentration du biacène dans le solvant étant de 1.10^{-4} à 1.10^{-5} gr/cm^3, on pourrait supposer, d'après les travaux de M. Bain [8]) et MM. Oven et Preston [9]), que les cristaux mixtes sont également monocliniques.

Nous aurions peut-être à faire avec deux réseaux l'un dans l'autre, liés suffisamment fort pour changer quelques propriétés optiques, mais pas assez pour influencer l'énergie de vibration des molécules du biacène.

3. Solutions dans l'o-xylène.

Nous avons vu que le spectre d'absorption de la solution de biacène dans l'huile de paraffine ne change pas son caractère avec la variation de la température.

Par contre, la température a une influence très marquée dans le cas d'une solution dans l'o-xylène.

Au lieu des larges bandes diffuses à la température ordinaire nous voyons à — 180° C un grand nombre de bandes étroites.

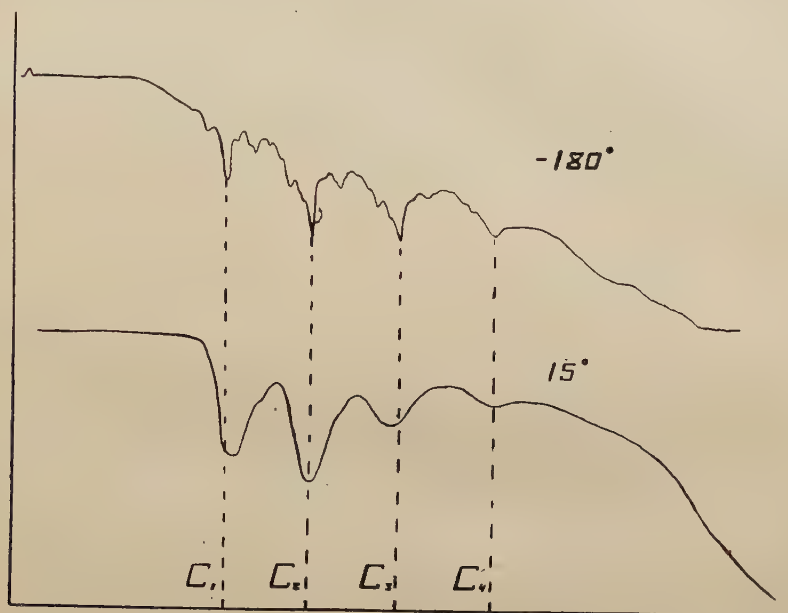


Fig. 4.

La figure 5 montre le spectre d'absorption: le spectre 3 à + 15° et le spectre 4 à — 180° C.

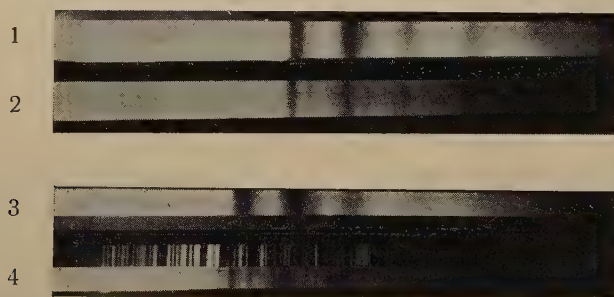


Fig. 5.

1) Le spectre d'absorption de solution de biacène dans l'huile de paraffine à + 15° C.
2) Le même à — 180° C.
3) Le spectre d'absorption de sol. de biacène dans l'o-xylène à + 15° C.
4) Le même à — 180° C.

Dans la figure 4 sont donnés des microphotogrammes de ces spectres. Les longueurs d'onde se trouvent dans le tableau III.

De même que dans les solutions dans l'huile de paraffine nous avons pu mettre en évidence deux bandes faibles (3950 et 3780 Å) visibles à 15°C que nous n'avons pas remarquées précédamment.

A la température de l'air liquide l'absorption s'étend de 4300 à 3430 Å; il y a une large bande de 4300 à 4200 Å et 29 bandes étroites.

Les bandes se laissent facilement classer en 9 groupes superposés, la différence des fréquences pour les bandes d'un même groupe étant constante.

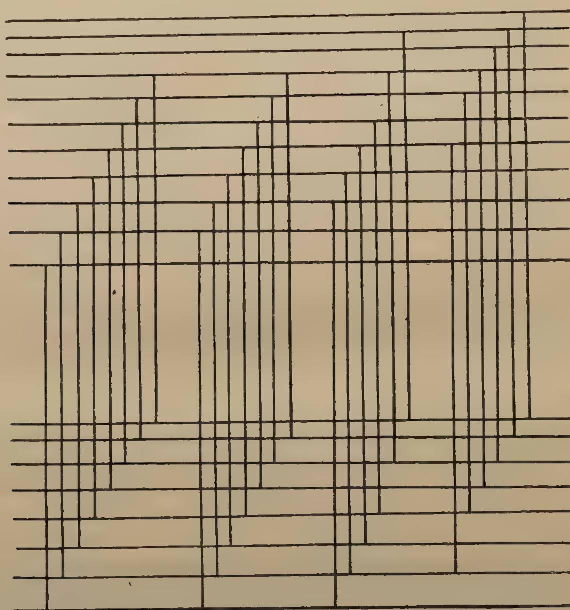


Fig. 6.

Les plus intenses sont les bandes du groupe C; elles correspondent aux bandes d'absorption à la température ordinaire. Le groupe I est le plus faible.

Puisque les bandes se superposent, il est difficile d'apprécier l'intensité des bandes, appartenant aux autres groupes.

On pourrait essayer d'établir un schéma des niveaux de vibration (v. fig. 6), en suivant la méthode de M. P. Pringsheim[10]) et de M. Kronenberger[11]).

Nous aurions alors quatre séquences, chacune contenant 8 termes mais il faudrait supposer qu'une autre espèce de molécules de biacène (molécules polymerisées) est responsable de large bande (de 4200 à 4300 Å) et du groupe des bandes A (4200 et 4020 Å).

Toutefois, en calculant (suivant la loi de B o l t z m a n n) le rapport du nombre des molécules qui à l'état électronique normal et à une température de — 180° *C* se trouvent au niveau de vibration 8, au nombre de celles qui se trouvent au niveau de vibration 0, on obtient un nombre $5{,}09 \cdot 10^{-34}$ ce qui semble contraire aux intensités observées. L'évaluation des intensités conduit plutôt à 10^{-1} au à 10^{-2} pour la valeur de ce rapport.



Fig. 7.

On pourrait supposer avec M. K r o n e n b e r g e r que par une excitation double certaines molécules se trouvent à des états de vibration plus élevés. Cette double excitation se produirait de la manière suivante: la molécule, en émettant une partie d'énergie absorbée, ne revient pas à l'état électronique normal, mais à un des niveaux de vibration plus élevés. Si la vie moyenne de la molécule sur ce niveau est assez longue, il est probable qu'elle ait le temps d'absorber de l'énergie additionelle. Ce qui semble toutefois très peu probable.

On pourrait encore donner une autre image du mécanisme d'absorption, en supposant que la molécule de biacène $C_{24}\ H_{16}$ possède 9 vibrateurs virtuels.

La figure 7 donne le schéma correspondant. Nous aurions un niveau à l'état non excité et 9 groupes de niveaux de vibration à l'état excité. Chaque groupe des bandes appartiendrait à un vibrateur différent.

La différence d'énergie entre les niveaux du même groupe serait soit constante soit diminuerait pour les niveaux plus élevés.

La molécule de biacène se compose de deux atomes des carbone à liaison double, chargé d'un groupe d'acénaphtène chacun.

L'énergie propre de vibration de deux atomes de carbone $C = C$, comme l'a montré M. Kohlrausch[12]), correspond à 1700 cm^{-1} ; nous obtenons le même nombre pour la différence des fréquences des bandes d'absorption dans le groupe le plus intense (groupe C).

On peut donc supposer que l'oscillation des ces atomes de carbone est la plus importante. A la température normale cette oscillation se manifeste d'une manière plus intense que les autres; celles-ci sont plus faibles et par conséquent, plus diffuses à $+15^0$, elles ne sont observables qu'aux températures basses.

Remarques générales.

Il semble raisonnable de supposer que l'influence de la nature du solvant est plus prononcée sur les niveaux de vibration les plus élevés de l'état excité; on trouve alors une explication du degré de différenciation des bandes d'absorption et d'émission des divers solutions.

En effet, l'émission aurait lieu des états de vibration moins élevés que ceux atteints lors de l'absorption.

Si l'influence du solvant à $-180^0 C$ est faible, les niveaux supérieurs de l'état excité sont peu influencés par les fluctuations d'énergie et les bandes de fluorescence et d'absorption peuvent se diviser en plusieurs bandes étroites. De plus, la vie moyenne de l'état excité serait suffisamment longue pour permettre l'émission de la fluorescence. Ceci expliquerait l'apparition d'une bande de haute fréquence 4090 Å à $-180^0 C$ (spectre d'absorption et de fluorescence de la solution de biacène dans l'o-xylène).

Dans le cas d'une forte influence du solvant, les niveaux supérieurs sont flous et l'émission n'a lieu qu'à partir des niveaux inférieurs; les bandes de fluorescence deviennent plus différenciées que les bandes d'absorption et une bande nouvelle du côté des ondes courtes ne peut pas apparaître (spectres des solutions du biacène dans l'huile de paraffine).

Résumé de résultats.

On a examiné aux temperatures $+15^0$ et $-180^0 C$ les spectres d'absorption des solutions de biacène dans l'huile de paraffine et dans l'o-xylène, ainsi que le spectre de fluerescence dans l'huile de paraffine.

On a trouvé deux nouvelles bandes d'absorption à la température normale dans les spectres des solutions dans l'o-xylène (3950 et 3780 Å) et dans l'huile de paraffine (tableau I).

On a constaté en outre que:

1) Les groupements ordonnés (état cristallin), ou desordonnés (état amorphe) n'ont pas l'influence sur le spectre d'absorption et de fluorescence des solutions de biacène.

2) Le spectre d'absorption de la solution de biacène dans l'huile de paraffine, lorsque la température baisse à — 180° C, ne change pas d'aspect, toutefois les bandes se déplacent vers le rouge.

3) Les bandes de fluorescence de la même solution, larges aux conditions ordinaires, se divisent en plusieurs bandes étroites à la température de l'air liquide.

4) Le spectre d'absorption de la solution de biacène dans l'o-xylène à — 180° C se compose d'un grand nombres des bandes étroites présentant une certaine régularité.

5) Les bandes d'absorption à + 15° C ont presque les mêmes longueurs d'onde que les bandes du groupe le plus intense (groupe C) à — 180° C.

6) On a essayé d'établir un schéma de niveaux de vibration analogue à celui donné par M. P. Pringsheim pour le benzène. On a obtenu quatre séquences de 8 termes chacune. Toutefois, ce schéma présente une assez importante difficulté: la répartition des intensités observée semble incompatible à celle calculée d'après la loi de Boltzmann.

On a proposé donc un autre schéma, en supposant l'existence de différentes vibrations propres de la molécule de biacène $C_{24}\ H_{16}$. Pour les bandes les plus intenses les vibrations sont identiques avec celles du groupe $C=C$. (Kohlrausch), qui constitue le groupe central de la molécule.

Je tiens à remercier le plus sincèrement M. le Professeur Dr. S. Pieńkowski pour ses précieux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer au cours de ce travail.

Je tiens également à remercier M. le Professeur Dr. K. Dziewoński pour l'aimabilité d'avoir laisser préparer la quantité nécessaire de biacène dans son laboratoire et de la mettre à ma disposition.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

BIBLIOGRAPHIE.

1) B. Twarowska. Acta Phys. Pol., *II*, (Influence du solvant) 247, et (influence de la température) 273, 1934.
2) K. Dziewoński. Bull. Acad. Pol., 1914, 1915, 1925.
3) M. Makowiecka. Acta Phys. Pol., *II*, 357, 1934.
4) B. Twarowska. Loc. cit.
5) Kronenberger. ZS. f. Phys., *63*, 494, 1930.
6) B. Twarowska. Bull. Acad. Pol., 1, 1934.
7) W. A. Caspari. J. Chem. Soc., *129*, 573, 1926.
8) Bain. Trans. Amer. Inst. Min. Eng., febr. 1922: Chem. Met. Eng. XXVIII, 21, 65, 1923: Chem. Met. Eng., *24*, 779, 1921; Chem. Met. Eng., *26*, 543, 1922; Trans. Am. Soc. Sted. Teating, *8*, 14, 1925.
9) Oven et Prestor. Proc. Phys. Soc., *36*, 46, 1924; Proc. Phys. Soc. XXXV, 101; idem. XXXVI, 49, 1923; Phil. Mag. *2*, 1266, 1926.
10) P. Pringsheim. Handb. der. Phys., *XXIII/1*, 245, 1933.
11) Kronenberger. Loc. cit.
12) Kohlrausch. Naturwissenschaften, *22*, 181, 1934.

Manuscrit reçu le 18 septembre 1934.

Rakower Estera.

Über das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum eines Dicinnamoylmethanderivats und den Träger dieser Fluoreszenz.

O widmie absorbcji i fluorescencji pewnej oksypochodnej dwucynamoilometanu i o nośniku tej fluorescencji.

Streszczenie:

W związku z przyjętą obecnie teorją w dziedzinie fluorescencji roztworów organicznych, a mianowicie, że w skomplikowanym związku organicznym tylko pewna szczególna grupa jest nośnikiem fluorescencji, nasunęło się, przy badaniu widm pewnej oksypochodnej dwucynamoilometanu (oznaczonej w pracy przez „a"), następujące zagadnienie: czy nośnikiem fluorescencji i absorbcji jest zawarty w związku pierścień kumarynowy „1", czy też grupa atomów „2", wspólna z dwucynamoilometanem. W związku z tem zbadano poza wyżej wspomnianym związkiem również widma fluorescencji i absorbcji dwucynamoilometanu i kumaryny. Okazało się, że widma absorbcji dwucynamoilometanu i jego oksypochodnej są pasmowe i wykazują daleko idącą analogję w strukturze pasm.

Roztwory obu tych ciał fluoryzują. Zbadano fluorescencję widzialną; dla dwucynamoilometanu znaleziono dwa pasma, a dla jego oksypochodnej jedno pasmo fluorescencji. Widmo fluorescencji i absorbcji dwucynamoilometanu jest przesunięte w stronę fal krótkich względem widma jego oksypochodnej. Z porównania widm fluorescencji i absorbcji obu związków można wnioskować, że istnieje wspólny nośnik fluorescencji zawarty w grupie atomowej „2".

Widmo absorbcyjne kumaryny jest ciągłe i mimo, że kumaryna występuje jako pierścień zamknięty w związku „a", absorbcja jej nie znajduje odpowiednika w absorbcji związku „a".

Roztwory benzolowe obu tych związków są żółte, lecz odbarwiają się pod wpływem silnego naświetlania, przyczem znika zbadane widmo absorbcyjne.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 17 września 1934.

Nach dem heutigen Stand der Kenntnisse über die Fluoreszenz von organischen Lösungen, nimmt man an, dass nur ein Teil der Atomgruppen Träger der Fluoreszenz ist. Der Träger der Emission muss von den die spontane Emission löschenden äusseren Wirkungen isoliert sein, damit ein Molekül die absorbierte Energie emittieren kann. Insbesondere müssen die Entfernungn von zwei Molekülen derselben Substanz genügend gross sein, weil die Wirkungssphäre des Moleküls beim gestörten Verlauf der Emission am grössten ist im Falle, wenn die zwei aufeinander wirkendem Moleküle derselben Art sind.

Es fluoreszieren, also nur stark verdünnte Substanzen. Ausserdem befindet sich das fluoreszierende Molekül in unmittelbarer Nachbarschaft der Lösungsmittelsmoleküle. Weil man keine Fluoreszenz der einfachen Substanzen beobachtet hat, nimmt man an, dass die notwendige Bedingung für die Emission des Lichtes durch das gelöste Molekül in einer gewissen Isolation von den Einflüssen des Lösungsmittels besteht. Es können also nur Moleküle von sehr kompakter Struktur fluoreszieren (wie z. B. Benzol und seine Derivate), oder Moleküle von sehr komplizierter Struktur, in welchen nur ein Teil des Moleküls, der genügend von der Umgebung durch den Rest des Moleküls isoliert ist, einen aktiven Anteil an der Emission des Lichtes nimmt.

Mehr noch — eine chemische Verbindung und ihrer Derivate weisen in der Struktur des Absorptions- und Fluoreszenspektrums eine weitgehende Ähnlichkeit auf. Das drängt die Notwendigkeit einer Hypothese von einer allen diesen Substanzen gemeinsamen Gruppe auf, die für die Absorption und Fluoreszenz verantwortlich ist, wobei die Art der Oszillation der Gruppe unverändert bleiden muss.

Während der Untersuchung des Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum einer (in dieser Arbeit mit „a" bezeichneten) organischen Substanz, die ein Sauerstoffderivat des Dicinnamoylmethans darstellt (die Formel ist im Folgendem angegeben) ist die Frage entstanden: ob für die Fluoreszenz und Absorption die Cumaringruppe „I" (Fig. 1) oder die der

Substanz „a" und dem Dicinnamoylmethan gemeinsame gruppe „2" verantwortlich ist.

Im Zusammenhang damit wurde ausser dem Spektrum der oben erwähnten Substanz „a", auch das Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum des Cumarins und des Dicinnamoylmethans untersucht. Es folgen die Strukturformeln der untersuchten Substanzen

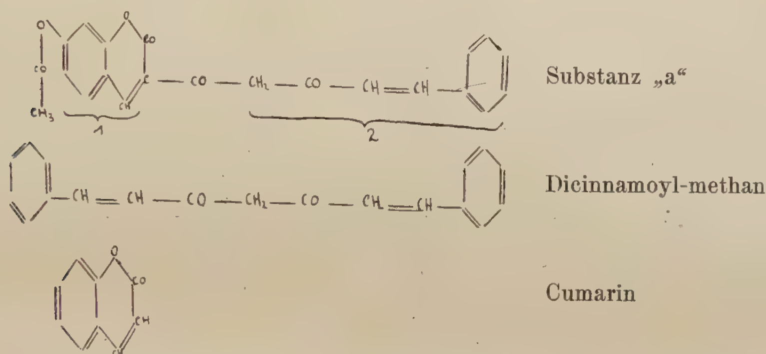


Fig. 1.

Die Substanz „a" ist ein gelbes Pulver; das Dicinnamoylmethan kristallisiert in Gestalt von dunkelgelben Nadeln und das Cumarin besteht aus weissen Kristallen. Die Substanz „a" und das Dicinnamoylmethan sind aus dem Laboratorium von Prof. Lampe erhalten worden [1]). Das Cumarin ist käuflich bezogen worden.

In dieser Arbeit wurden Benzollösungen der genannten Verbindungen untersucht

Die Absorption.

Als kontinuierliche Lichtquelle diente eine Osram-Glühlampe „Vitalux", die ein starkes, kontinuierliches Spektrum im sichtbaren Gebiet und im Ultraviolett ergab, so dass das Spektralgebiet bis 2600 Å zugänglich war. Das vorher verwendete Licht des brennenden Magnesiumbandes hatte ausser der Unbequemlichkeit im Verwenden noch den Nachteil, dass die Emissionbanden des Magnesiumoxyds ins Gebiet der Absorption der untersuchten Subtanzen fielen. Da das kurzwellige Gebiet von 2850 Å ab vollständig durch das Benzol absorbiert wird, kann man die-

[1]) Herrn Professor Dr. W. Lampe möchte ich für die Überlassung der genannten Stoffe bestens danken.

Absorption ausschliesslich im langwelligen Gebiet oberhalb dieser Grenze untersuchen. Die Lampe befand sich im Brennpunkt einer Quarzlinse. Das so erhaltene parallele Lichtbündel fiel auf ein mit planparallelen Quarzfenstern versehenes Absorptionsgefäss und nach Durchgang desselben auf den Spalt eines Quarzspektrographen.

Die Dispersion des Spektrographen betrug im untersuchten Gebiet ca. 70 Å/mm. Es wurden Platten „SSS" von Gevaert benutzt.

Die Absorption der Substanz „a" und des Dicinnamoylmethans ist bandenartig, diejenige des Cumarins dagegen kontinuierlich. Damit die Banden gut ausgeprägt sind, muss man entsprechende Konzentrationen, Dicken der Absorptionsschicht und Expositionszeiten wählen. Die Konzentrationen betrugen 10^{-5} gr/cm³, die Dicke der Schicht 2—15 mm. Das erhaltene Spektrum wurde mittels eines selbstregistrierenden thermoelektrischen Mikrophotometers (nach Moll) durchphotometriert. Die Maxima der Absorptionsbanden und die langwelligen Grenzen der kontinuierlichen Absorption sind im folgenden zusammengestellt:

Substanz	Bandenabsorption	Kontinuierliche Absorption
„a"	4290 Å; 4070 Å; 3950 Å	3270 Å
Dicinnamoylmethan	4140 „ 3940 „ 3790 „	3160 „
Cumarin	—	3450 „

Die Genauigkeit der Messung betrug wegen der grossen Unschärfe der Banden ca 15 Å.

Zwischen den Absorptionspektren der Substanz „a" und des Dicinnamoylmethans tritt in der Struktur der Banden, in ihrer Unschärfe, Breite und in den gegenseitigen Entfernungen eine grosse Ähnlichkeit auf. Daraus ist ersichtlich, dass wahrscheinlich eine beiden Verbindungen gemeinsame Gruppe für die Absorption verantwortlich ist, die in der Gruppe „2" der untersuchten Verbindungen (Fig. 1) enthalten ist. Das Absorptionsspektrum der Substanz „a" ist aber im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Dicinnamoylmethans nach langen Wellenlängen hin verschoben. Dasselbe betrifft, wie weiter unten gezeigt wird, auch das Fluoreszenzspektrum. Es ist eine allgemeine Regel für Substanzen von ähnlicher Struktur des Spektrums, dass mit wachsendem Molekulargewicht das Spektrum sich nach Rot hin verschiebt. Als Beispiel können Benzol und seine Derivate (sowohl in Lösung wie auch im Gaszustand) [1]), Deka-

[1]) Pringsheim. Handbuch de Physik, Bd. *XXIII*, 185, 1933.

cyklen und Tribenzildekacyklen [1]) dienen. Eine grössere Masse des Moleküls ruft eine Verlangsamung der Oszillationen des Trägers der Absorption und Fluoreszenz hervor, was zur Folge hat, dass die einzelnen Energieniveaus näher aneinander rücken.

Da der Cumarinring in der Substanz „a" auftritt, könnte man vermuten, dass die Absorption des Cumarins — eines geschlossenen Ringes—, in der Absorption der Substanz „a" aufzufinden ist, so wie sich die Absorption des Naphtalens in den Spektren der Naphtalenderivate deutlich unterscheiden lässt [2]). In diesem Falle jedoch scheint die Absorption des Cumarins nicht im Absorptionsspektrum der Substanz „a" aufzutreten, denn die ausschliesslich kontinuierliche Absorption des Cumarins ist in der Richtung nach langen Wellen hin relativ zum kontinuierlichen Spektrum der Substanz „a" verschoben. Übrigens besitzt die kontinuierliche Absorption der Verbindung „a" ein Analogon in der Absorption des Dicinnamoylmethans, das keinen Cumarinring enthält.

Fluoreszenz.

Es wurde die sichtbare Fluoreszenz der obigen Verbindungen untersucht.

Die erregende Lichtquelle war eine Weule Bogenlampe; Stromstärke 10 Ampère. Das Licht wurde durch ein Woodsches Glas gefiltert. Die Fluoreszenz der Substanz „a" ist grünblau, diejenige des Dicinnamoylmethans blauviolett. Die Fluoreszenz wurde in der Nähe des Ausstrittsfensters senkrecht zum erregenden Strahlenbündel mit einer Linse auf den Spektrographenspalt gesammelt. Es wurde ein Glasspektrograph von Fuess benutzt, dessen Dispersion im blaugrünen Gebiet 50 Å/mm betrug. Das Dicinnamoylmethan absorbiert sehr stark und deshalb wird nur Oberflächenfluoreszenz festgestellt. Nur bei grossen Verdünnungen dringt das einfallende Licht in tiefere Schichten der Lösung. Da die untersuchte Fluoreszenz der Substanz sehr schwach war, betrug die Expositionszeit 2—4 Stunden, während sie für die Substanz „a" von 10 — 20 Minuten schwankte. Es wurden die panchromatischen Platten Ilford's „Soft Gradation" angewendet.

Die Fluoreszenzspektren der beiden Verbindungen bestehen aus verwaschenen Banden mit folgenden Maximis:

Substanz „a": 4720 Å
Dicinnamoylmethan: 4600 Å, 4390 Å

---

1) Klarner-Woszczerowicz. Acta Phys. Pol, *II*, 1, 1933.
2) Hurwicz. Acta Phys. Pol. *I*, 340, 1932.

Die Cumarinlösung fluoresziert ebenfalls, aber nur in grosser Konzentrationen ist die Emission merklich. Die Fluoreszenz ist blau und sehr schwach. Sie wurde spektral nicht untersucht.

Die Lösungen der Substanz „a" und des Dicinnamoylmethans sind gelb. Unter der Wirkung des starken Kohlenbogenlichtes entfärben sich die Lösungen gänzlich; gleichzeitig verschwindet die Absorption. Es findet also eine photochemische Reaktion, die wahrscheinlich durch die kontinuierliche, kurzwellige Absorption hervorgerufen wird. statt.

Zusamenfassung der Ergebnisse.

Bei der Untersuchung der Benzollösungen des Dicinnamoylmethans, eines seiner Sauerstoffderivate und des Cumarins wurde folgendes gefunden:

1. 3 Absorptionsbanden des Dicinnamoylmethans;

2. 3 Absorptionsbanden des untersuchten Sauerstoffderivats dieser Verbindung d. h. der Substanz „a";

3. die kontinuierliche Absorption des Cumarins;

4. 2 Fluoreszenzbanden des Dicinnamoylmethans;

5. 1 Fluoreszenzbande des untersuchten Sauerstoffderivats;

6. Sowohl das Absorptions-, wie auch das Fluoreszenzspektrum der Substanz „a" ist im Vergleich zum Spektrum des Dicinnamoylmethans nach Rot verschoben.

Die Spektra beider Verbindungen, insbesondere die Absorptionspektra, sind einander sehr ähnlich, woraus auf einen gemeinsamen Träger der Absorption und Emission beider Substanzen geschlossen wird.

7. Unter dem Einfluss von starker Bestrahlung findet in den beiden Verbindungen eine photochemische Reaktion statt, bei der die ursprüngliche Absorptionsbanden vollkommen verschwinden.

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski bin ich für die Überlassung des Themas und die wertvollen Ratschlage während der Ausführung dieser Arbeit zum herzlichsten Dank verpflichtet.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 17. September 1934

A. Jabłoński.

Über die Polarisation der Photolumineszenz der doppelbrechenden Kautsky-Phosphore.

O polaryzacji fotoluminescencji fosforów typu Kautsky'ego, optycznie dwójłomnych.

Streszczenie.

Badano stopień polaryzacji fotoluminescencji fosforów celofanowych euchryzyny, trypaflawiny, czerwieni izochinolinowej i żółci rodulinowej, w zależności od azymutu fosforu, t. zn. od kąta utworzonego przez kierunek drgań wektora świetlnego w (spolaryzowanem) świetle wzbudzającem z pewną prostą, równoległą do powierzchni celofanu i z tą powierzchnią związaną. Za prostą tę przyjmowano jeden z kierunków drgań głównych w błonkach celofanowych (grubości około 0,09 mm), użytych do przygotowania fosforu, które, jak stwierdzono, były optycznie anizotropowe.

Sposób przygotowania fosforów celofanowych był już podany w poprzednich publikacjach[1]). Do pomiarów stopnia polaryzacji stosowano analizator Savarta z kompensatorem Arago o 4 płytkach szklanych. Schemat aparatury przedstawia rys. 2 tekstu niemieckiego.

Stwierdzono, że stopień polaryzacji światła fotoluminescencji fosforów celofanowych zależy od azymutu fosforu. Charakter krzywych, przedstawiających zależność stopnia polaryzacji od azymutu (rys. 3 i 4 niniejszej pracy), jest ten sam dla fluorescencji i fosforescencji, jednakże stopień polaryzacji fluorescencji jest nieco większy niż fosforescencji dla tego samego azymutu.

Fotoluminescencja wzbudzona światłem naturalnem i obserwowana w kierunku przedłużenia wiązki wzbudzającej, jest również częściowo spolaryzowana.

---

[1]) A. Jabłoński, Bull. de l'Acad. Pol. (A) 14, 1934.

Przy założeniu niezależności fazowej światła luminescencji od światła wzbudzającego, łatwo jest wyprowadzić wzory na zależność stopnia polaryzacji fotoluminescencji od azymutu (§ 1, wzory (6), (7) i 8).

Zgodność krzywych doświadczalnych z teoretycznemi, jest bardzo dobra (patrz rys. 3 i 4).

Anizotropja ujawnia się również w absorbcji: wielkość spółczynnika absorbcji światła spolaryzowanego zależy od azymutu fosforu. Zmiany położenia pasm absorbcji w widmie przy zmianie azymutu polaryzacji nie stwierdzono.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 17 września 1934.

---

§ 1. Theoretisches.

Über das uns hier interessierende Thema wurde vom Verfasser in Nature eine ganz kurze Notiz publiziert[1]). Dasselbe Thema sei nun ausführlicher behandelt.

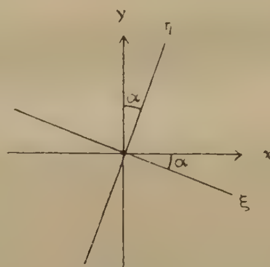


Fig. 1.

Der elektr. Vektor im erregenden Licht schwingt parallel der y — Achse. η und sind die Hauptschwingungsrichtungen des Phosphors. y und x — die Schwingungsrichtungen des Analysators.

Wir betrachten eine durchsichtige doppelbrechende planparallele Platte, in der absorbierende photolumineszenzfähige Moleküle eingebettet sind.

Die Hauptschwingungsrichtungen der doppelbrechenden Platte seien ξ und η (Fig. 1).

---

[1]) A. Jabłoński, Nature, *133*, 140, 1934. Ausführlicher in einer Broschüre: Travaux de l'Inst. de Phys. Exp. de l'Univ. de Varsovie No. 136, 1934 (polnisch).

Wir strahlen das linear polarisierte erregende Licht senkrecht zur Oberfläche der Platte (die wir hier einfach „Phosphor" nennen wollen) ein. Die Oberfläche des Phosphors sei parallel zur Zeichnungsebene. Wir untersuchen den Polarisationsgrad des senkrecht zu der Oberfläche des Phosphors austretenden Lumineszenzlichtes. Die Schwingungsrichtungen des Analysators seien y und x.

Wir definieren den Polarisationsgrad P als

$$P = \frac{I_y - I_x}{I_y + I_x},$$

wo I_x und I_y die Intensitätskomponenten des Lumineszenzlichtes in der x- und y-Achsenrichtung bezeichnen.

Die eingestrahlte Intensität gleich eins angenommen, werden die Intensitätskomponenten der Schwingungen längs η bzw. ξ gleich $\cos^2\alpha$ bzw. $\sin^2\alpha$ sein, wo α den Winkel zwischen der y- und η-Achse bedeutet (siehe Fig. 1). Die beiden Komponenten regen die Lumineszenz des Phosphors an. Es ist ein sehr wichtiger Umstand, dass das ausgestrahlte Lumineszenzlicht vollkommen phasenfremd dem erregenden Licht ist — es werden ja im allgemeinen andere Wellenlängen emittiert, als absorbiert. Daraus folgt, dass das durch verschiedene Moleküle emittierte Lumineszenzlicht inkohärent ist. Man kann also einfach die Intensitäten addieren, ohne dabei die Phasenverhältnisse zu berücksichtigen.

Ist der Azimut des Phosphors $\alpha = 0$, so sind die η- und ξ-Komponenten des eingestrahlten Lichtes entsprechend gleich 1 und 0. Die Lumineszenz wird dann ausschliesslich durch die η-Komponente erregt werden. Das Lumineszenzlicht wird jedoch die beiden Komponenten, wenn auch mit verschiedener Intensität, enthalten—das Lumineszenzlicht wird teilweise depolarisiert sein. Dreht man den Phosphor in seiner Ebene um $\frac{\pi}{2}$ um die Strahlrichtung, so dass die ξ-Achse mit der y-Achse zusammenfällt $\left(\alpha = \left|\frac{\pi}{2}\right|\right)$, so beobachtet man im allgemeinen einen anderen Polarisationsgrad der Lumineszenz, als bei $\alpha = 0$.

Sind die Achsen der lumineszenzfähigen Farbmoleküle fest mit dem Phosphor verbunden, (die Moleküle sind nicht rotationsfähig), so ist das Auftreten der Depolarisation ausschliesslich durch die Anisotropie der Ersatzoszillatoren der Moleküle bedingt. Die Verschiedenheit der Depolarisationen [1]) für die Azimute $\alpha = 0$ und $\alpha = \left|\frac{\pi}{2}\right|$ ist durch die Verschie-

[1]) Depolarisation $\rho = \frac{I_x}{I_y}$.

denheit der „wirkenden Feldstärke" der erregenden Wellen im doppelbrechendem Medium und ausserdem noch durch die eventuell vorhandene Anisotropie der räumlichen Richtungsverteilung der Molekülachsen [1]) zu erklären.

Um die Erscheinungen zu beschreiben, reichen folgende Annahmen aus: regen wir die Lumineszenz mit linear längs der η-Achse schwingendem Licht von „wirkender" Intensität $=1$ an, so werden die Intensitätskomponenten der Lumineszenz längs η und ξ proportional den bestimmten Grössen, die wir mit $E^2_{\eta\eta}$ und $E^2_{\eta\xi}$ bezeichnen wollen; wird dagegen die Lumineszenz durch Schwingungen längs der ξ-Achse erregt, so werden die Intensitätskomponenten zu $E^2_{\xi\xi}$ und $E^2_{\xi\eta}$ proportional.

Ordnet man den Molekülen räumliche anisotrope Oszillatoren zu, so muss man, wie leicht ersichtlich, $E_{\xi\eta} = E_{\eta\xi}$ annehmen. Die Konstanten E sind aus dem Experiment zu entnehmen.

Da das emittierte Licht phasenfremd dem erregenden ist, dürfen wir die E als reelle Grössen ansehen.

Es sei hier bemerkt, dass nur das Verhältnis, nicht aber die absolute Grösse der Intensitätskomponenten für uns von Bedeutung ist.

Nach obigen Annahmen werden die Lumineszenzlichtsintensitätskomponenten längs η und ξ gleich sein:

$$\begin{aligned} F_\eta &= E^2_{\eta\eta} \cos^2\alpha + E^2_{\xi\eta} \sin^2\alpha, \\ F_\xi &= E^2_{\xi\xi} \sin^2\alpha + E^2_{\eta\xi} \cos^2\alpha. \end{aligned} \qquad (1)$$

Um die Intensitäten längs der Schwingungsrichtungen des Analysators zu berechnen, brauchen wir wieder die Phasenbeziehungen nicht zu berücksichtigen. Die lumineszierenden Moleküle sind in der ganzen Dicke des Phosphors gleichmässig verteilt. Die Komponenten des durch ein bestimmtes Molekül emittierten Lichts werden nach dem Austritt aus dem Phosphor eine Phasendifferenz gewinnen, die von der durchgelaufenen Schichtdicke abhängt. Letztere wird für verschiedene Moleküle verschieden sein. Das von der ganzen Dicke des Phosphors emittierte Licht wird alle möglichen Phasendifferenzen enthalten. Im Mittel werden sich die von der Phasendifferenz abhängigen Glieder aufheben. Wir dürfen also die Intensitäten einfach addieren.

---

[1]) In meiner Notiz in Nature (l. c.) wurde das Wort „eventually" beim Druck weggelassen, was ich leider bei der Korrektur nicht bemerkt habe.

Dann werden die Lumineszenzlichtkomponenten in den Schwingugsrichtugen des Analysators gleich sein:

$$F_y = F_\eta \cos^2\alpha + F_\xi \sin^2\alpha$$

und (2)

$$F_x = F_\eta \sin^2\alpha + F_\xi \cos^2\alpha.$$

Der Polarisationsgrad P_p des Lumineszenzlichts bei Erregung mit polarisiertem Licht ist definitionsgemäss:

$$P_p = \frac{F_y - F_x}{F_y + F_x} = \frac{F_\eta \cos^2\alpha + F_\xi \sin^2\alpha - F_\eta \sin^2\alpha - F_\xi \cos^2\alpha}{F_\eta + F_\xi} =$$

$$= \frac{F_\eta(\cos^2\alpha - \sin^2\alpha) + F_\xi(\sin^2\alpha - \cos^2\alpha)}{F_\eta + F_\xi} = \frac{(F_\eta - F_\xi)\cos 2\alpha}{F_\eta + F_\xi}. \quad (3)$$

Unter Berücksichtigung von (1) und (3) bekommen wir:

$$P_p = \frac{(E^2_{\eta\eta} \cos^2\alpha + E^2_{\xi\eta} \sin^2\alpha - E^2_{\xi\xi} \sin^2\alpha - E^2_{\eta\xi} \cos^2\alpha) \cos 2\alpha}{E^2_{\eta\eta} \cos^2\alpha + E^2_{\xi\eta} \sin^2\alpha + E^2_{\xi\xi} \sin^2\alpha + E^2_{\eta\xi} \cos^2\alpha}. \quad (4)$$

Setzen wir $E^2_{\xi\eta} = E^2_{\eta\xi}$, dann ist:

$$P_p = \frac{\{E^2_{\eta\eta} \cos^2\alpha - E^2_{\xi\xi} \sin^2\alpha\} \cos 2\alpha - E^2_{\eta\xi} \cos^2 2\alpha}{E^2_{\eta\eta} \cos^2\alpha + \sin^2\alpha + E^2_{\eta\xi}}. \quad (5)$$

Setzen wir in der Formel (5) $\frac{E^2_{\eta\eta}}{E^2_{\eta\xi}} = \varepsilon^2_1$ und $\frac{E^2_{\xi\xi}}{E^2_{\eta\xi}} = \varepsilon^2_2$,

so bekommen wir die endgültige Formel [1]):

$$P_p = \frac{(\varepsilon^2_1 \cos^2\alpha - \varepsilon^2_2 \sin^2\alpha) \cos 2\alpha - \cos^2 2\alpha}{\varepsilon^2_1 \cos^2\alpha + \varepsilon^2_2 \sin^2\alpha + 1} \quad (6)$$

---

[1]) Vergl. Nature l. c.

Die Erregung mit dem natürlichen Licht ist gleichbedeutend mit gleichzeitiger Erregung mit zwei gleich intensiven Komponenten, deren Schwingungsrichtungen den Winkel α und $\alpha + \frac{\pi}{2}$ mit der y-Achse bilden.

Der Polarisationsgrad bei der Erregung mit natürlichem Licht wird also:

$$P_n = \frac{F_y(\alpha) + F_y\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) - F_x(\alpha) - F_x\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)}{F_y(\alpha) + F_y\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right) + F_x(\alpha) + F_x\left(\alpha + \frac{\pi}{2}\right)} = \frac{(\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2)\cos 2\alpha}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + 2}. \quad (7)$$

P_n kann man, wie leicht ersichtlich, folgenderweise als Funktion der P_p für Azimute 0 und $\frac{\pi}{2}$ $\left(\text{also der } P_p(0) \text{ und } P_p\left(\frac{\pi}{2}\right)\right)$ darstellen:

$$P_n = \frac{\left[P_p(0) - P_p\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]\cos 2\alpha}{2 - \left[P_p(0) + P_p\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]} \text{ [1]}. \quad (8)$$

Bestimmt man experimentell die Konstanten ε_1 und ε_1 der Formeln (6) und (7) für einen bestimmten Phosphor, so kann man daraus noch nicht schliessen, wie gross der Einfluss von jedem der drei Faktoren (Anisotropie des Mediums, Anisotropie der lumineszierenden Moleküle und Anisotropie der Richtungsverteilung der Molekülachsen) auf die Polarisationserscheinungen bei diesem Phosphor ist.

Will man statt des Polarisationsgrades die Depolarisation $\rho = \frac{I_x}{I_y}$ benutzen, so hat man $P = \frac{1-\rho}{1+\rho}$ [2]) in die Formel (8) einzusetzen und bekommt dann:

$$P_n = \frac{\left[\rho\left(\frac{\pi}{2}\right) - \rho(0)\right]\cos 2\alpha}{\rho(0) + \rho\left(\frac{\pi}{2}\right) + 2\rho(0)\cdot\rho\left(\frac{\pi}{2}\right)}. \quad (9)$$

---

[1]) Eine Formel, die P_n mit P_p für isotrope lumineszierende Körper verbindet, hat Wawiłow (ZS. f. Phys. *16*, 135, 1923) angegeben, jedoch nicht für die Beobachtung in der Strahlrichtung des erregenden Lichtes, sondern senkrecht zu dieser. Die Formel, die leicht aus den Symmetrieverhältnissen des Feldes des schwingenden elektrischen Dipols ableitbar ist, lautet: $P_n = \frac{P_p}{2 - P_p}$.

[2]) Umgekehrt ist $\rho = \frac{1-P}{1+P}$.

§ 2. Experimentelles.

Die zur Untersuchung benutzten „doppelbrechenden" Phosphore, waren die Cellophan-Phosphore von Trypaflavin, Euchrysin, Rhodulingelb und Isochinolinrot. Die zur Anfertigung der Phosphore 0,09 mm dicken Cellophanblättchen waren, wie man feststellte, ganz deutlich optisch anisotrop [1]). Diese Blättchen wurden durch Baden in wässrigen Lösungen der oben genannten Farbstoffe gefärbt, mit Wasser gespült und dann getrocknet. Die so angefertigten Cellophan-Phosphore fluoreszieren und phosphoreszieren, wie Kautsky [2]) beobachtet hat, sehr schön.

Das gefärbte Blättchen, zwischen zwei Glasplättchen eingelegt, wurde in ein Rähmchen angebracht. Das Rähmchen war um eine, durch die Mitte des Blättchens senkrecht zur Oberfläche verlaufende Achse

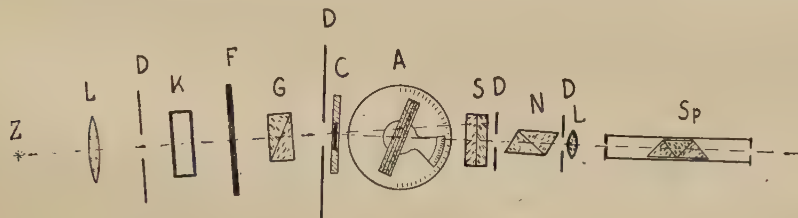


Fig. 2.

Die experimentelle Anordnung zur Untersuchung der Polarisation der Cellophan-Phosphore: *Z* — Weule-Bogenlampe, *L* — Linsen, *D* — Blenden, *K* — Leybold trog, *F* — Lichtfilter, *G* — Glansches Prisma, *C* — Cellophanphosphor (in der Fassung), *A* — Glasplattensatz, *S* — Savartsche Platte, *N* — Nicol und *Sp* — Spektroskop.

drehbar. Zur Ablesung des Azimuts des Phosphors war auf der Fassung eine Skala angebracht.

Die experimentelle Anordnung ist in der Fig. 2 dargestellt. Als Lichtquelle zur Erregung der Fluoreszenz des Phosphors *C*, wurde die Weule-Bogenlampe *Z* benutzt. Zur Vermeidung von Störungen durch das gestreute erregende Licht wurden bei Untersuchungen der Fluoreszenz Lichtfilter *F* (meistens ein Ultraviolettfilter nach Wood) benutzt. Ein wassergefüllter Leyboldtrog *K* absorbierte die ultrarote Strahlung. Das Lichtbündel war durch Blenden *D* begrenzt. Bei den Untersuchungen mit polarisiertem erregenden Licht wurde ein Glansches Prisma *G* in

---

1) Inwieweit der Anisotropiegrad für verschiedene Cellophanstücke gleich war, wurde nicht untersucht.

2) H. Kautsky und A. Hirsch, Chem. Ber. *65*, 401, 1932.

den Strahlengang eingeschaltet. Die Polarisationsmessungen wurden mit dem Glasplattensatz (nach A r a g o) A und der S a v a r t platte S ausgeführt. Das durch die S a v a r t platte gelieferte Inteferenzbild wurde mittels einer kurzbrennweitigen Linse auf den Spalt eines Taschen spektroskops Sp projeziert. Die Achse des Analysatorsystems wich etwas von der Richtung des erregenden Lichtbündels ab, damit das erregende Licht nicht direkt in den Spektroskopenspalt fallen konnte. Das gestreute, in das Spektroskop gelangende filtrierte erregende Licht störte nicht, da sein Spektralgebiet ausserhalb der zu untersuchenden Fluoreszenzbande lag.

Zur Untersuchung des Phosphoreszenzlichts wurde der Cellophanphosphor C (mit der Fassung) in einen B e c q u e r e l - Phosphoroskop angebracht und das Lichtfilter F sowie der Leyboldtrog aus dem Strahlengang entfernt. Grösstenteils wurden jetzt die Beobachtungen mit dem gesamten, spektral unzerlegten Phosphoreszenzlicht, also ohne das oben erwähnte Taschenspektroskop Sp, ausgeführt.

§ 3. E r g e b n i s s e.

Die Messungen ergaben eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit des „gemessenen" [1]) Polarisationsgrades des Lumineszenzlichtes vom Azimut des Phosphors C, die sehr gut durch die in § 1 abgeleiteten Formeln (6), (7) und (8) wiedergegeben ist.

Zur Berechnung der für jeden Phosphor charakteristischen Konstanten der Formeln (6) und (7) genügen Messungen der P_p oder P_n für irgendwelche zwei Azimute α. Hier wurden dafür stets die P_p für $\alpha = 0$ und $\alpha = \frac{\pi}{2}$ ausgenutzt.

Andere, aus den Formeln für P_p und P_n berechneten Punkte, passen sehr gut an die experimentellen Kurven.

Als Beispiele seien Kurven für Fluoreszenz und Phosphoreszenz eines Trypaflavin-Cellophan-Phosphors angeführt [2]). (Fig. 3 und 4).

Wie aus den Kurven ersichtlich ist, nimmt der Polarisationsgrad P_p maximale Werte für die Azimute $\alpha = 0$ (oder π) und $\alpha = \left|\frac{\pi}{2}\right|$ an. Für diese Azimute stimmt die Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes

[1]) Bei der hier benutzten Anordnung stimmt der „gemessene" mit dem wirklichen Polarisationsgrade nur für die Azimute $\alpha = 0$ und $\alpha = \frac{\pi}{2}$ überein.

[2]) Ein anderes Beispiel (Polarisation der Fluoreszenz eines Euchrysin-Cellophanphosphors) findet sich in meiner Notiz in Nature (l. c.).

mit der einer der Hauptschwingungsrichtungen des Cellophans überein. Die Höhen der Maximis für $\alpha = 0$ und $\alpha = \frac{\pi}{2}$ sind verschieden (was auch aus der Formel (6), folgt). Erwähnenswert sind die negativen Werte der Polarisation, die P_p bei den angeführten Kurven für manche Azimute annehmen. Bei der hier benutzten experimentellen Anordnung konnte die negative Polarisation bloss festgestellt, nicht aber gemessen werden. Der auf Grund der Formel (6) berechnete Wert des P_p für $\alpha = 60^0$ beträgt für den Trypaflavincellophanphosphor $-0{,}12\%$.

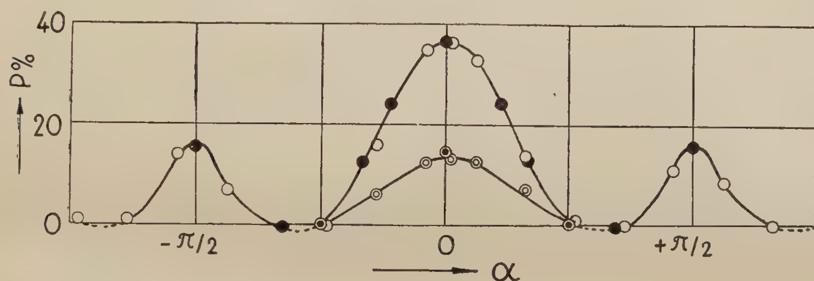


Fig. 3.

Polarisation der Fluoreszenz des Trypaflavincellophanphosphors als Funktion des Azimuts des Phosphors α. Einfache Kreise—Erregung mit polarisiertem, doppelte Kreise—Erregung mit natürlichem Licht. Volle Kreise—berechnete, leere—beobachtete Werte.

$$P_p = \frac{(2{,}18\cos^2\alpha - 1{,}38\sin^2\alpha)\cos 2\alpha - \cos^2 2\alpha}{2{,}18\cos^2\alpha + 1{,}38\sin^2\alpha + 1},$$

$$P_n = \frac{(2{,}18 - 1{,}38)\cos 2\alpha}{2{,}18 + 1{,}38 + 2} = 0{,}134\cos 2\alpha.$$

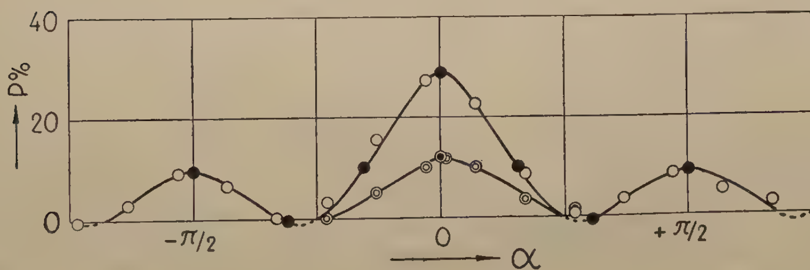


Fig. 4.

Polarisation der Phosphoreszenz des Trypaflavincellophanphosphors als Funktion des Azimutes des Phosphors, Die Bedeutung der Kreise wie in Figur 3.

$$P_p = \frac{(1{,}78\cos^2\alpha - 1{,}2\sin^2\alpha)\cos 2\alpha - \cos^2 2\alpha}{1{,}78\cos^2\alpha + 1{,}2\sin^2\alpha + 1}$$

$$P_n = 0{,}117\cos 2\alpha.$$

Ganz ähnliche Kurven wurden für die Fluoreszenz und Phosphoreszenz der Euchrysin-, Rhodulingelb- und Isochinolinrot-Cellophanphosphore erhalten. Folgende Tabelle enthält die beobachteten P_p für Azimute $\alpha = 0$ und $\alpha = \frac{\pi}{2}$, die daraus berechneten P_n für $\alpha = 0$ und daneben die beobachteten P_n für $\alpha = 0$.

Tabelle I.

Polarisation der Fluoreszenz (Fl.) und Phosphoreszenz (Ph.) der Cellophanphosphore bei den Azimuten $\alpha = 0$ und $\alpha = \frac{\pi}{2}$.

	α	Euchrysin		Trypaflavin		Rhodulingelb		Isochinolinrot	
		Fl.	Ph.	Fl	Ph.	Fl.	Ph.	Fl.	Ph.
P_p%	0	42,5	35	37	29	27	23	18,5	34
	$\frac{\pi}{2}$	20,5	15	16	9	6	9	12	27
P_n% berechnet	0	16,6	13,3	13,4	11,65	12,6	8,3	3,8	5,2
P_n% beobachtet	0	16,5	13	12	11	10	6	4	—

Die Messungen, die, in Beziehung auf die Lumineszenzintensität, in günstigeren Bedingungen ausgeführt wurden (wie bei Euchrysin und Trypaflavin), zeigen bessere Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte. Mit Rhodulingelb und besonders mit Isochinolinrot waren die Messungen viel schwieriger. Die Messung des P_n für Isochinolinrot war nicht mehr möglich.

Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit der Polarisation der Lumineszenz wurden nicht systematisch durchgeführt. Es sind vielleicht doch die provisorischen Beobachtungen darüber erwähnenswert.

Für wenig konzentrierte Phosphore wurde die Konzentrationsabhängigkeit nicht festgestellt. Ein Trypaflavinphosphor von sehr hoher Konzentration zeigte dagegen eine viel schwächere Polarisation der Phosphoreszenz, als ein wenig konzentrierter Phosphor. Zum Vergleich seien die P_p- und P_n-Werte für zwei Trypaflavinphosphore von sehr stark verschiedener Konzentration zusammengestellt (Tabelle II).

Die Farbstoffkonzentration dieser zweier Phosphore wurde nicht genauer ermittelt.

Es ist erwähnenswert, dass der stark konzentrierte Phosphor viel schwächer lumineszierte, woraus zu schliessen ist, dass die Auslöschung in diesem Phosphor recht beträchtlich ist.

Es wäre voreilig, irgendwelche Schlüsse über die Ursache der beobachteten Depolarisation zu ziehen — es kann eine Depolarisation sowohl durch Nachbarfarbstoffmoleküle, als auch durch die Verminderung der eventuell vorhandenen Anisotropie der räumlichen Richtungsverteilung der Farbmolekülachsen oder durch Änderung der Anisotropie des Cellophans selbst (Änderungen der Brechungskoeffizienten des Cellophans) stattfinden. Die zwei letzten Ursachen müssten auch die Anisotropie der Absorption, von der in nächsten Paragraph die Rede sein wird, beeinflussen.

Tabelle II.

Polarisation des Phosphoreszenzlichts zweier Trypaflavinphosphore von sehr verschiedener Konzentration.

	α	Trypaflavincellophanphosphor	
		kleine Konzentration	hohe Konzentration
$P_p\%$	0	29	19
	$\frac{\pi}{2}$	9	12,5
$P_n\%$ berechnet	0	11,65	3,85
$P_n\%$ beobachtet	0	11	3,5

In den Formeln (6), (7) und (8) wurde das Abklingen des erregenden Bündels innerhalb des Phosphors nicht berücksichtigt. Die verschieden polarisierten Komponenten klingen verschieden stark ab. Dies kann einigermassen den Polarisationsgrad und besonders die Konzentrationsabhängigkeit der Polarisation, beeinflussen.

Wie aus Fig. 3 und 4 ersichtlich, haben die P - Kurven für die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz einen ganz ähnlichen Verlauf. Der Unterschied liegt nur in dem Wert der Konstanten; der maximale Polarisationsgrad (für $\alpha = 0$) ist stets höher für die Fluoreszenz, als für die Phosphoreszenz. Isochinolinrot bildet einen Ausnahmefall. Das Verhalten des Isochinolinrots wird leicht verständlich, wenn man die Abhängigkeit der Polarisation von der erregenden Wellenlänge berücksichtigt; die Erregung der Fluoreszenz geschah notwendigerweise durch filtriertes (Blauglasfilter) — der Phosphoreszenz dagegen durch weisses Licht (siehe § 2).

Von den vier hier benutzten Farbstoffen zeigt gerade Isochinolinrot eine sehr starke Abhängigkeit der Polarisation von der erregenden Wel-

lenlänge (so dass die Polarisation bei Erregung unterhalb 4000 Å sich plötzlich dem Wert Null nähert)[1]. Man darf also die Polarisation der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz im Fall des Isochinolinrots nicht unmittelbar vergleichen. Dies ist jedoch für die anderen, hier untersuchten Farbstoffe, nicht der Fall[2].

Es ist zu betonen, dass im Fall der hier benutzten Phosphore, die spektrale Zusammensetzung der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz bei Zimmertemperatur fast vollkommen dieselbe ist, was durch spezielle Untersuchungen festgestellt wurde. Es tritt also dieselbe Bande in der Phosphoreszenz und Fluoreszenz hervor. Ähnliche Beobachtungen wurden von Pringsheim und Wawiłow an festen Farbstofflösungen (z. B. Zuckerphosphore) gemacht[3]. Dasselbe ist auch theoretisch zu erwarten[4]. Da man die Phosphoreszenz mit weissem, die Fluoreszenz dagegen mit filtriertem Licht erregte, konnte die emittierte Intensitätsverteilung in beiden Fällen etwas verschieden sein. Es wurde nämlich festgestellt, das die spektrale Intensitätsverteilung des Fluoreszenzlichtes der Cellophanphosphore von der erregenden Wellenlänge abhängt.

Neben den hier erwähnten, bei Zimmertemperatur auftretenden Phosphoreszenzbanden, erscheinen bei tiefen Temperaturen noch neue, langwelligere Banden, die in der Fluoreszenz höchstens äusserst schwach auftreten. Die Polarisation dieser Banden wurde für die Cellophanphosphore nicht untersucht. Für die anderen, bisher untersuchten Farbstoffphosphore, sind diese Banden, nach Pringsheim und Wawiłow, vollkommen unpolarisiert. Die theoretische Erklärung dieser Erscheinung fehlt vorläufig.

Die der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz gemeinsamen Banden sind nach den oben erwähnten Verfassern im gleichen Grade in der Phosphoreszenz, wie in der Fluoreszenz polarisiert. Dies ist auch theoretisch zu erwarten für die Moleküle mit vollkommen raumfesten Achsen, wenn man das vom Verfasser vorgeschlagene Niveauschema für die phosphoreszenzfähigen Farbstoffmoleküle[5] annimmt. Die Unterschiede der für die Cellophanphosphore beobachteten Polarisation der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz, sind entweder durch nicht ganz vollkommene Raumfestigkeit der Farbmolekülachsen, oder durch die teilweise Depolarisation durch Nachbarfarbmoleküle erklärbar.

---

1) A. Jabłoński, Bull. de l'Acad. Pol. (A), 14, 1934.
2) A. Jabłoński, Bull. de l'Acad. Pol. (A), l. c.
3) Peter Pringsheim und S. I. Wawiłow, ZS. f. Phys. *37*, 705, 1926.
4) A. Jabłoński, Nature, *131*, 839, 1933.
5) A. Jabłoński, Nature, *131*, 839, 1933.

§ 4. Anisotropie der Absorption.

Die Abhängigkeit der Absorption des polarisierten Lichtes durch die Cellophanphosphore von dem Azimut des Phosphors wurde sowohl visuell, wie auch photographisch festgestellt.

Die visuellen Beobachtungen wurden auf folgende Weise ausgeführt: Der in der oben beschriebenen Fassung angebrachte Phosphor wurde vor den Spalt eines Taschenspektroskops *à vision directe* aufgestellt. Der Phosphor wurde mit polarisiertem Licht beleuchtet. Beim Drehen des Phosphors um eine zu seiner Oberfläche senkrechte Achse, konnte man die Intensitätsänderungen der Absorptionsbande mittels des Taschenspektroskops beobachten.

Für die photographischen Beobachtungen wurde ein Glaspektrograph mit Glasoptik (F u e s s, Plattenformat 6,5 × 9 cm) benutzt. Die Absorptionsspektren der zu untersuchenden doppelbrechenden Cellophanphosphore wurden auf „Ilford soft gradation panchromatic" — Platten aufgenommen. Auf dem Spektrographenspalt wurden zwei, mittels eines Kalkspatkristalls getrennte, Bilder einer das Lichtbündel begrenzenden Blende entworfen. Die Schwingungsrichtungen in den beiden Bildern waren entsprechend parallel zu den Schwingungrichtungen des in den Strahlengang eingeschobenen doppelbrechenden Phosphors. Bei jeder Aufnahme bekam man also zwei Spektren, für die zwei zu einander senkrechten Schwingunsrichtungen des zur Absorptionsuntersuchung benutzten Lichtes (als Lichtquelle wurde wieder eine W e u l e - Bogenlampe von Z e i s s verwendet).

Um den Einfluss der eventuell verschiedenen Durchlässigkeit des Spektrographen für verschieden polarisiertes Licht zu eliminieren, wurden auf jeder Platte zwei Aufnahmen für zwei sich um $\frac{\pi}{2}$ unterscheidenden Azimute des Phosphors ausgeführt. Die so erhaltenen Platten zeigten eindeutig, dass die Absorption des in einer Hauptschwingungsrichtung des Phosphors schwingenden Lichts grösser ist, als die des in der anderen Hauptschwingungsrichtung schwingenden.

Unterschiede in der spektralen Lage der Banden für beide Hauptschwingungsrichtungen wurden nicht festgestellt.

Zusammenfassung.

Wird ein o p t i s c h a n i s o t r o p e s Blättchen des Cellophans nach dem K a u t s k y - Verfahren mit passendem Farbstoff gefärbt, so zeigt ein solcher Phosphor, wenn man das in der Primärstrahlrichtung

austretende Lumineszenzlicht analysiert, eine Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz vom Winkel zwischen der Schwingungsrichtung des erregenden Lichts und einer der Hauptschwingungsrichtungen des doppelbrechenden Phosphors, also vom „Azimut des Phosphors".

Auch bei Erregung mit natürlichem Licht ist das in der Primärstrahlrichtung austretende Licht partiell polarisiert.

Die Ursachen dieser Erscheinung wurden diskutiert und Formeln für die Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom Azimut des Phosphors abgeleitet (§ 1).

Die experimentelle Anordnung ist in § 2 beschrieben.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Form von beispielweise angeführten Kurven und Tabellen in § 3 angegeben. Maxima des Polarisationsgrades beobachtet man bei den Azimuten 0 und $\frac{\pi}{2}$, dabei sind die Höhen der beiden Maximis verschieden. Der Polarisationsgrad nimmt bei gewissen Azimuten auch negative Werte an.

Die untersuchten Phosphore, die, wie festgestellt wurde, bei Zimmertemperatur dieselbe Bande in Phosphoreszenz und Fluoreszenz emittieren, zeigen einen Unterschied im Polarisationsgrade des Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlichtes. Dies ist bei den von Pringsheim und Wawiłow untersuchten festen Lösungen nicht der Fall.

In § 4 werden Versuche beschrieben, aus denen folgt, dass auch in der Absorption eine Anisotropie vorhanden ist.

Die Arbeit wurde im Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau ausgeführt.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski, bin ich für das Interesse an dieser Arbeit zum besten Dank verpflichtet.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 17. September 1934.

S. Pieńkowski i L. Jurkiewicz.

Résine dans le bois étudiée aux rayons *X*.

Składnik żywiczny drzewa w świetle badań rentgenowskich.

Streszczenie.

Badania rentgenowskie nad budową mikrokrystaliczną drzewa, podjęte przez S. Pieńkowskiego[1]), wykazały ciekawe zależności między właściwościami fizycznemi drewna a uporządkowaniem w niem krystalitów celulozy[2]).

Interesującem wydało się, by zbadać przy pomocy promieni *X*, w jaki sposób może żywica interwenjować w budowie drewna, wiadomo bowiem, że jest ona w stanie znacznie modyfikować jego właściwości, czego przykładem mogą być np. sęki drzew iglastych.

Do badań użyto próbek z pni sosnowych. Próbki wycinane z żywicznych warstw, posiadały grubości nie przekraczające 0,5 mm. Prześwietlano je wiązką promieni *X* (średnica wiązki 0,5—1,0 mm) z lampy Seemanna o antykatodzie żelaznej. Przy napięciu 30—35 kV i 15 mA prądu w lampie prześwietlanie trwało od 1 do 4 godzin.

Na otrzymanych rentgenogramach, z których jeden mamy na rys. 1, widoczne są na tle pierścieni celulozowych bardzo wyraźnie zaznaczone punkty interferencyjne. Okazało się, że należy je przypisać odbiciu od płaszczyzn siatkowych kryształów żywicznych. Punkty te bowiem znikają na rentgenogramach otrzymanych dla próbek żywicznych drzewa bądź:

a) ogrzewanych powyżej temperatury topnienia żywicy, bądź też;

b) wyługowanych w benzenie (ługowano w ciągu 2—3 godz. na gorąco w temperaturze około 80° *C*, poczem wkładano je do kąpieli o tem-

---

1) S. Pieńkowski, ZS. f. Phys. *63*, 610, 1930; Spraw. P. T. F. *V*, 275, 1931.

2) B. Schmidt, ZS. f. Phys. *71*, 696, 1931; Acta Phys. Pol. *I*, 103, 1932.

peraturze pokojowej i zostawiano w niej na przeciąg 1—3 dni). Kąty ugięcia, odpowiadające pierścieniom, na których się te punkty znajdują, zgadzają się z temi, jakie znaleziono dla pierścieni Debyeowskich żywicy sosnowej w stanie wolnym (rys. 3 *a* i *b*) — por. tabl. 1.

Otrzymane fotografje wskazują na to, że kryształy żywiczne są częściowo uporządkowane — punkty interferencyjne na większości rentgenogramów układają się na pierścieniach grupami (są one rozmieszczone symetrycznie w stosunku do osi równoległej do kierunku wzrostu drzewa), przyczem rozkład tych grup przypomina zupełnie rozkład maximów zaczernienia na pierścieniach celulozy (por. rys. 2). Wynikałoby z tego, że czynniki powodujące uporządkowanie zarówno krystalitów celulozy, jak i kryształów żywicznych, są te same. Uporządkowanie doskonalsze wykazują kryształy żywiczne prawdopodobnie w bezpośredniem sąsiedztwie ze ścianami komórek.

Dla wielu próbek nie otrzymano zupełnie na rentgenogramach punktów interferencyjnych, odpowiadających żywicy, aczkolwiek nie ulegało wątpliwości, że znajduje się ona w nich w ilości niemniejszej, niż w przypadkach opisanych wyżej. Naturalnem wydało się przypuszczenie, że nie zawsze występuje ona w stanie krystalicznym — może występować również w stanie bezpostaciowym. Dla próbek takich należałoby się spodziewać rozmytego pierścienia, któremu odpowiadałby kąt ugięcia około 13° 40′, jaki znaleziono dla próbki żywicy stopionej (por. rys. 7). Pierścień ten, ze względu na swe małe natężenie, ginie na tle ogólnego zaczernienia kliszy. Zauważono go na rentgenogramie próbki bardzo żywicznej, ogrzanej w słabym płomieniu gazowym (ogrzewano sam kolimator, do którego była przyklejona próbka).

Obecność żywicy krystalicznej wykrywano tylko w próbkach z pni dawno ściętych; w próbkach świeżych żywica była bezpostaciowa — proces krystalizacji nie zdążył w nich jeszcze nastąpić.

Opisane badania przeprowadzono następnie z próbkami z sęków sosnowych, aby sprawdzić, czy ze względu na znaczną ich twardość nie wystąpią w nich jakieś różnice w stosunku do tego, co zauważono w drewnie z pni. Okazało się tu, tak samo jak poprzednio, że niektóre rentgenogramy posiadają punkty interferencyjne (rys. 9); rozkład tych ostatnich na pierścieniach przypomina ten, jaki opisano wyżej. Rentgenogramy otrzymane dla próbek wyługowanych w benzenie (rys. 8) również są podobne do tych, jakie w analogicznych warunkach otrzymywano dla próbek z pni. Różnią się one tylko odległością kątową α (por. rys. 4) maximów zaczernienia.

Kilka fotografij zrobiono dla paru próbek z sęków jodłowych (rys. 10). Są one zupełnie podobne do fotografij otrzymanych dla próbek

z sęków sosnowych. Nie zauważono na żadnej z nich występowania punktów interferencyjnych. Prawdopodobnie użyte do badań próbki były zbyt świeże.

Z przeprowadzonych badań wynikałoby, że tłumaczenia ogromnej twardości sęków drzew iglastych należałoby dopatrywać się w fakcie, iż są one bardzo przesycone żywicą. Możemy mianowicie przypuścić, że ścianki zmartwiałych komórek, zatopione zarówno zzewnątrz, jak też i zwewnątrz w żywicy szklistej, bądź krystalicznej, dają konstrukcję o znacznej wytrzymałości; ciało o takiej strukturze odznaczałoby się dużą spoistością i mogłoby być znacznie twardsze, niż każdy ze składników tworzących je, wzięty oddzielnie (mielibyśmy tu pewną analogję ze stopami metali).

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymano dn. 20 września 1934 r.

L'étude aux rayons X entreprise par S. Pieńkowski avec ses collaborateurs sur la structure microcristalline du bois [1]) a fourni d'intéressants résultats concernant l'orientation des cristaux de la cellulose. En particulier, M-lle B. Schmidt [2]) a mis en évidence une relation caractéristique entre la disposition des directions privilégiées des cristallites de la cellulose et la résistance à la rupture des échantillons examinés. Notamment, celle-ci augmente très nettement à mesure que la dispersion devient plus faible.

Il était intéressant d'examiner aux rayons X de quelle façon peut intervenir la résine envisagée comme un des constituants de la structure du bois. A ce point de vue la structure des noeuds des bois résineux, dont la dureté exceptionnelle est tout à fait remarquable, mérite une attention particulière.

L'examen du rôle de la résine se basait sur l'étude des photographies des anneaux de diffraction des rayons X par des échantillons de bois convenablement taillés. Les échantillons étaient taillés sous forme de

---

1) S. Pieńkowski, ZS. f. Phys. *63*, 610, 1930; C. R. Soc. Pol. de Phys. *V*, 275, 1931.

2) B. Schmidt, ZS. f. Phys. *71*, 696, 1931; Acta Phys. Pol. *I*, 103, 1932.

couches planes d'épaisseur ne dépassant pas 0,5 mm. Le faisceau de rayons X de section circulaire de diamètre 0,5 — 1,0 mm dirigé perpendiculairement à la couche étudiée tombait, après la diffusion, sur une plaque photographique placée également perpendiculairement à la direction du faisceau primaire (méthode de Polanyi). Le faisceau de rayons X était donné par un tube Seemann alimenté par un courant de 15 mA sous une tension de 30 — 35 kV. Etant donné le nombre atomique peu élevé des atomes diffusants les rayons X, on utilisait une anticathode de fer. Dans ces conditions et utilisant les films Kodak, on obtenait de bons clichés en 1—4 heures d'exposition.

En choisissant des échantillons résineux de bois de pin, se distinguant par leur couleur ambrée et translucides aux épaisseurs employées, on obtient des photographies bien caractéristiques dont un exemple est donné dans la fig. 1.

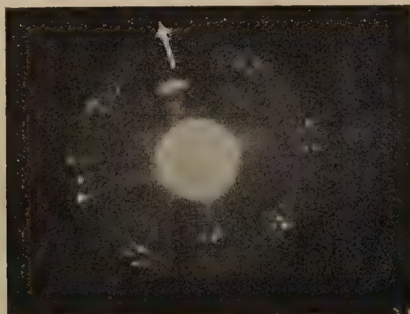


Fig. 1.
(La flèche montre la direction de la croissance de bois).

On y voit tout d'abord des arcs provenant des cristallites de la cellulose dans le bois. En outre, on aperçoit des agglomérations de taches données, sans doute, par des cristaux relativement grands. Etant donné la nature des échantillons, il est naturel d'attribuer ces taches à des cristaux des substances composant la résine.

On sait qu'il est aisé d'extraire la résine du bois en la dissolvant dans du benzène. Nous avons appliqué ce procédé en immergeant les échantillons résineux étudiés pour quelques heures dans un bain de benzène bouillant et les laissant ensuite trempés pendant 1—3 jours dans du benzène froid. Les échantillons séchés étaient, de nouveau, étudiés aux rayons X. Un exemple typique de telles photographies est donné dans la fig. 2.

Tous les arcs dus à la cellulose sont identiques sur les deux photographies. Les fortes taches sont donc dues à des cristaux des substances solubles dans du benzène.

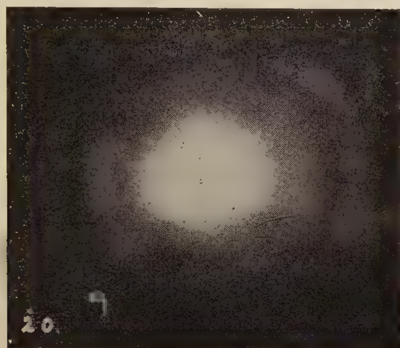
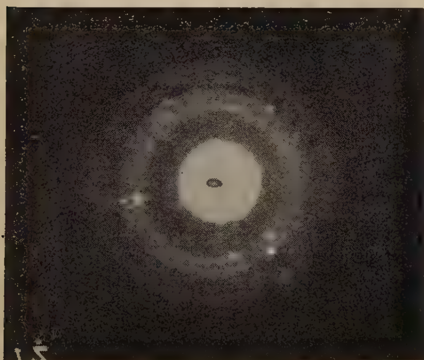
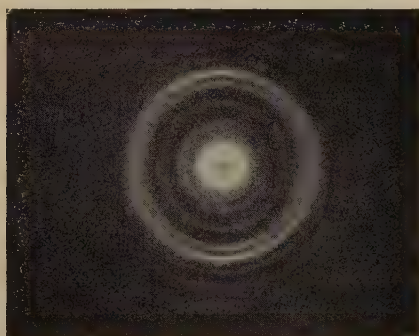


Fig. 2.

Comme le montre l'analyse des photographies, les différents points dont nous parlons ici sont disposés sur des circonférences définies par les dimensions de la maille cristalline. On peut identifier ces cristaux en prenant dans les mêmes conditions une photographie aux rayons *X* d'une couche de la résine de pin prise séparément de son support habituel, le bois. Les fig. 3a et 3b montrent de telles photographies des couches de ré-



a) Echantillon jaune foncé.



b) Echantillon jaune clair.

Fig. 3.

sine suffisamment âgée et, par conséquent, de structure cristalline. Etant donné une certaine déformation des points et le manque de continuité sur chaque cercle, on ne peut prétendre à des mesures de précision. Toutefois, la concordance entre les résultats donnés par les photographies des

bois résineux et par celles de la résine (v. tableau I) ne laisse aucun doute sur l'identité des deux substances. Les taches discontinues observées sur les roentgenogrammes des bois résineux sont dues aux cristaux des résines.

Ces photographies montrent de plus que l'orientation des cristaux en question est partiellement ordonnée. En effet, presque dans tous les cas observés, les taches des résines forment des groupes disposés sur des anneaux. La distance angulaire α' (v. fig. 4) entre ces groupes de taches paraît un peu plus petite que celle α entre les maxima de noircissement

Tableau I.

Résine			Bois résineux		
№ de l'anneau	Angle de diffraction pour les deux bords de l'nnneau	Moyenne	№ de l'anneau	Angle de diffraction (cliché 16)	Angle de diffraction (cliché 23)
1	8° 22′ — 7° 25′	7° 57′			
2	11° 19′ — 10° 23′	10° 51′			
3	14° 35′ — 13° 33′	14° 04′	1	13° 48′	13° 52′
4	16° 41′ — 15° 13′	15° 57′	2	—	15° 54′
5	18° 24′ — 17° 23′	17° 54′	3	17° 50′	17° 56′
6	21° 20′ — 19° 34′	20° 27′	4	20° 32′**)	20° 52′
7	23° 41′ — 22° 31′	23° 06′			
8*)	25° 31′ — 24° 50′	25° 11′			
9*)	28° 34′ — 26° 50′	27° 42′			
10*)	32° 35′ — 29° 15′	30° 55′			
11*)	34° 59′ — 33° 20′	34° 09′			

*) à peine visible.

**) on devine sur le cliché 16 l'existence encore de deux anneaux, trop faibles cependant pour permettre la mesure des diamètres.

sur les anneaux de mêmes diamètres de cellulose dans les roentgenogrammes des échantillons des troncs et des noeuds desquels la résine a été extraite. La dispersion de la direction privilégiée varie d'ailleurs d'un échantillon à l'autre. Mais, chose remarquable, la position des deux axes perpendiculaires de symétrie de ces roentgenogrammes est la même pour les cristaux de résine et pour ceux de la cellulose. Cela indique, évidemment, que les facteurs déterminant l'orientation de ces deux groupes de cristaux sont les mêmes. On pourrait peut-être dire, quoique cette conclusion n'est nullement certaine, que le réseau de la résine est lié directement avec celui de la cellulose. Mais il se peut également que l'orientation de deux réseaux soit déterminée par le même facteur—l'orientation des parois des cellules. Les cristaux de la résine sont, peut-être, orientés

d'une façon plus parfaite dans le voisinage immédiat des parois des cellules, tandis que dans les parties plus éloignés l'orientation serait moins bonne. Selon la position des couches, on observerait donc de très différents degrés de dispersion des directions privilégiées des cristaux des résines.

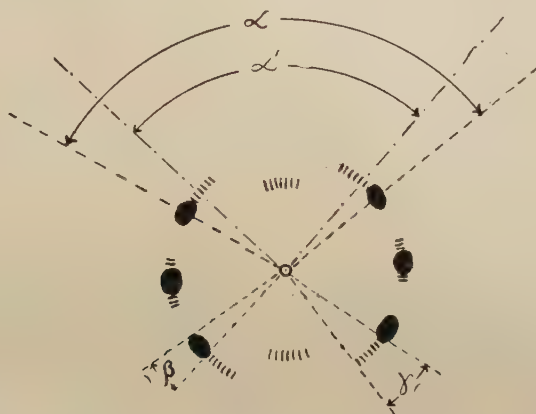


Fig. 4.

Les taches noires correspondent aux points de Polanyi de la cellulose, les petits traits aux groupes de points d'interférence dus aux cristaux de la résine.

Ce second point de vue nous semble plus plausible. En effet, si on admettrait que les réseaux des cristaux de la cellulose et de ceux des résines sont intimement liés, il en résulterait également la même dispersion

Tableau II.

Cliché	Echantillon des troncs de pin	β	γ
20 24	résine extraite	10°—16°	
16 23	avec résine		17°—26°

des directions privilégiées. Or, l'expérience montre le contraire. Le tableau II donne la dispersion angulaire γ des taches provenant des cristaux des résines et celle β correspondante aux cristallites de la cellulose.

On peut facilement faire disparaître les taches des grands cristaux de la résine, non seulement par sa dissolution dans du benzène, mais tout

simplement par sa fusion. Les fig. 5 et 6 donnent un exemple des roentgenogrammes:

a) d'un échantillon de bois de pin à résine cristallisée,

b) du même échantillon chauffé pendant 3 minutes à une température un peu supérieure à la température de fusion des résines (on chauffait le collimateur auquel l'échantillon était fixé) et refroidi ensuite à la température normale.

Les taches discontinues ont disparu. Après le refroidissement la résine reste à l'état surfondu. Même, en maintenant l'échantillon pendant quelque temps dans l'air liquide, nous n'avons pas pu produire la cristallisation des substances surfondues.

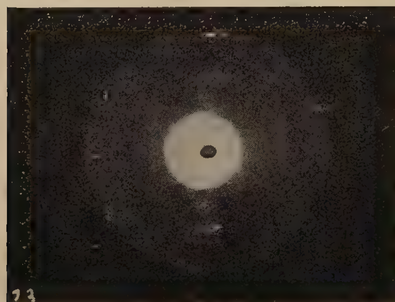


Fig. 5.

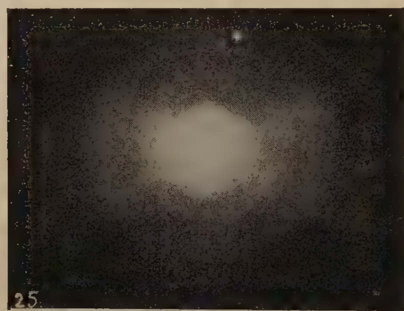


Fig. 6.

Il est à remarquer que dans certaines expériences la totalité des cristaux n'était pas fondue par suite d'un échauffement de trop courte durée et le roentgenogramme montre encore quelques taches isolées. Ces cristaux n'ont tout de même pas servi de noyaux de cristallisation et le refroidissement à la température de l'air liquide n'a pas modifié la structure. Ce fait peut être facilement compris. La masse totale de la résine est divisée en une multitude de grains n'ayant pas de contact et, par conséquent, la présence d'un cristal dans l'un d'eux n'influe guère sur l'état des autres grains.

L'analyse de multiples échantillons de bois résineux a montré que dans certains d'eux les rayons *X* ne décèlent pas la présence des cristaux des résines, quoiqu'il est certain que le bois contient une grande quantité de cette substance. Il est clair que dans ce cas la résine reste à l'état amorphe liquide ou solide. Mais on sait que les substances dans cet état examinées aux rayons *X* donnent également des anneaux d'interférence quoique très flous. La vérification du fait de l'existence de l'anneau de la résine amorphe était assez difficile — étant donnés sa faible intensité,

ses contours très flous et le noircissement de la plaque produit par la diffusion des rayons *X* par la cellulose.

Afin de trancher cette question nous avons pris des roentgenogrammes:

a) d'un échantillon de bois a grande teneur de résine dans lequel les cristaux de celle-ci ont été fondus et

b) du même échantillon après l'extraction de la résine au moyen du benzène.

Les clichés ainsi obtenus ont été photométrés le long d'un diamètre des anneaux au moyen d'un microphotomètre enrégistreur. Les courbes d'enrégistrement microphotométriques ont montré clairement la présence d'un anneau supplémentaire auquel correspond l'angle de diffraction environ 13° 40′, égal à celui qu'on a trouvé pour l'échantillon de la résine amorphe étudiée séparément (v. fig. 7).

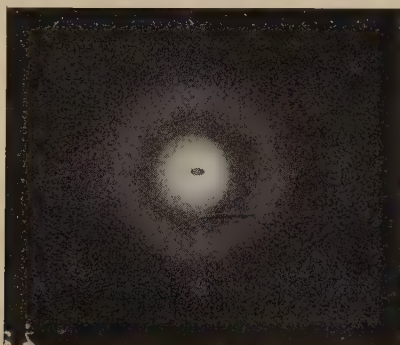


Fig. 7.

L'analyse aux rayons *X* montre donc l'existence de la résine dans le bois, soit à l'état amorphe, soit à l'état d'un ensemble de cristaux partiellement ordonnés.

D'après les échantillons que nous avons étudiés, il semble résulter qu'en général dans le bois fraîchement coupé la résine n'est pas cristallisée; par contre, ces cristaux ont été couramment observés dans du bois coupé depuis un temps assez long. Le passage de la résine de l'état amorphe à l'état cristallin (polymérisation, évolution chimique ou simplement disparition lente de l'état surfondu?) aurait donc lieu après un laps de temps assez prolongé.

Il était intéressant de voir quels seraient les éléments caractéristiques de la structure des noeuds de bois résineux. Ces parties du bois sont

composées essentiellement de deux composants, la cellulose et la résine, dont l'ensemble possède la dureté si caractéristique des noeuds.

Afin d'examiner si dans leur structure on peut décéler quelques éléments particuliers responsables de leurs propriétés mécaniques, nous avons étudié aux rayons *X* les échantillons analogues à ceux décrits plus haut. (On pourrait, par exemple, se demander si le degré d'orientation des cristallites n'est pas exceptionnellement grand, ce qui conduirait, d'après le travail de M-lle B. Schmidt, à une résistance particulièrement élevée). Disons immédiatement que les roentgenogrammes obtenus ne donnent pas de réponse claire sur les causes de la résistance des noeuds.

La figure 8 montre un exemple typique des roentgenogrammes obtenus avec des échantillons des noeuds de pin desquels la résine a été extraite.

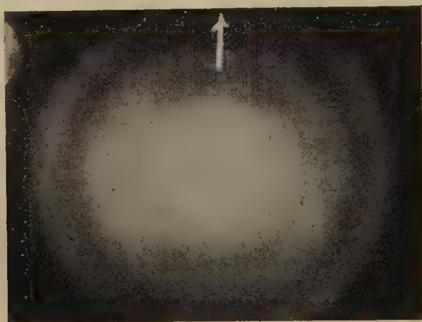


Fig. 8.
(La flèche montre la direction de la croissance de branche).

On constate que les arcs dus aux cristallites de la cellulose sont allongés et très flous. Il est donc certain qu'il n'y a pas d'arrangement particulièrement régulier des cristallites. On peut même dire qu'en général la dispersion des directions privilégiées est plus forte ici que dans le bois ordinaire. Il semble que la distance angulaire α des maxima de noircissement correspondant aux mêmes équidistances cristallines de cellulose paraît plus petite pour les échantillons provenant des noeuds que pour ceux provenant du bois. La mesure est cependant fort délicate, étant donné l'étalement très large du noircissement des arcs.

On rencontre des échantillons qui contiennent de la résine cristallisée (fig. 9) mais également des échantillons dans lesquels ce corps est à l'état amorphe (vitreux).

Notons que les cristaux de la résine montrent une certaine orientation mais à un degré assez faible.

On pourrait même supposer que le degré plus faible d'orientation serait dû aux modifications dans l'arrangement des cristallites de la cellulose lors de la solidification de la résine dont l'abondance est grande.

Nous avons obtenu des résultats tout à fait analogues avec des noeuds de sapin (v. fig. 10).

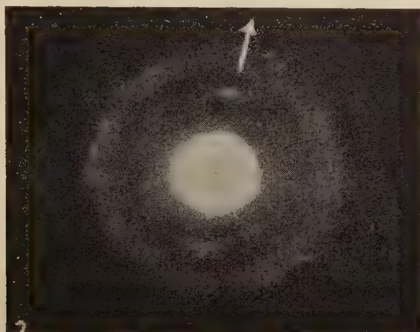


Fig. 9.

Mais dans ce cas on n'a pas constaté la présence de la résine cristallisée. Probablement ces échantillons étaient trop frais.

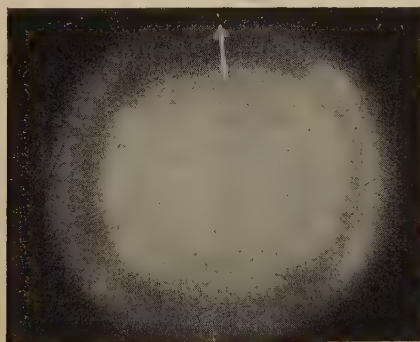


Fig. 10.

Les données ci-dessus ne décèlent aucun élément particulier de la structure de bois résineux. La dureté exceptionnelle des noeuds pourrait peut-être provenir du fait que les parois des cellules relativement élastiques sont noyées dans la résine à l'état vitreux ou à l'état cristallin. Dans ce mélange un des composants, la cellulose, apporterait une certaine élasticité, tandis que la résine (corps cassant) corroborerait à la dureté. Cet assemblage présenterait des propriétés mécaniques particulières, que

possèdent, par exemple, certains alliages, dans lesquels la présence de divers composants est responsable de différentes propriétés de l'ensemble.

Résumé des résultats.

1. La résine contenue dans le bois résineux y apparaît soit à l'état vitreux, soit à l'état cristallin.

2. Les cristaux de la résine dans le bois sont partièllement orientés; le degré de dispersion de directions privilegiées est plus fort que celui des cristallites de la cellulose dans le même échantillon.

3. L'orientation des cristaux de la cellulose et de la résine a lieu sous l'influence de même facteur.

4. La résine apparaît dans le bois à l'état cristallin après un délai assez long, après l'abatage du bois.

5. Le degré d'orientation des cristallites de cellulose dans les noeuds n'est pas supérieur à celui des troncs.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 20 septembre 1934.

S. Mrozowski.

Über die Absorption der *Hg*-Linie 5461 Å im Bromdampf.

O absorpcji linji rtęciowej 5461 Å w parze bromu.

Streszczenie.

Zbadano absorpcję linji rtęciowej 5461 Å w parze bromu. Jako źródła światła używano łuku rtęciowego silnie chłodzonego, którego konstrukcja przedstawiona jest na fig. 1. Po przejściu przez naczynie absorpcyjne światło łuku analizowane było zapomocą płytki Lummera-Gehrckego skrzyżowanej ze spektrografem. Klisze otrzymane mikrofotometrowano zapomocą mikrofotometru Molla. Na fig. 2 zestawione zostały krzywe zaczernień kliszy w dwu przypadkach — bez oraz w obecności absorbującej pary bromu (krzywe odpowiednio: przerywana i ciągła). W obszarze głównej składowej linji 5461 Å występują dwa obszary o silnej absorpcji: jeden koło środka, drugi na krótkofalowym krańcu składowej głównej. Spośród niedawno wykrytych przez Plumleya seryj rezonansowych pary bromu, prawdopodobnie w pierwszym z tych obszarów zostają wzbudzone serje Nr. I i IV, w drugim zaś Nr. II, III i V. Pozatem silnie absorbowana jest składowa — 237 mÅ, reszta zaś składowych oraz składowa główna zostają również osłabione, choć w znacznie mniejszym stopniu, jakgdyby naskutek istnienia absorpcji o charakterze ciągłym.

Zbadane zostały także pary jodu i chloru. W przypadku jodu potwierdzone zostały wyniki prac Wooda i Agarbiceanu, w przypadku zaś chloru żadnej absorpcji linjowej nie wykryto. Podczas badań spostrzeżono przy obserwacji wzdłuż osi łuku wybitną niesymetrję

w strukturze składowych głównych linij 4047 Å, 4358 Å i 5461 Å (krzywa ciągła na fig. 3 przedstawia przypadek linji 5461 Å), która zdaje się pozostawać w ścisłym związku ze zjawiskiem Dopplera.

Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymano dn. 23 września 1934.

Wie bekannt, wurde die Struktur der durch die *Hg*-Linie 5461 Å im Joddampf erregten Resonanzserien durch die Untersuchungen von Wood[1]) aufgeklärt. Loomis[2]) hat die Analyse der in der Nähe der 5461 Å Linie gelegenen Jodbanden durchgeführt und verschiedene Resonanzserien verschiedenen Molekülübergängen zugeordnet. Wenn der erregende Quecksilberbogen stark gekühlt wird, treten alle *Hg*-Linien scharf auf und es wird nur eine einzige Resonanzserie im Joddampf angeregt. Dies stammt davon, dass, was die Lage betrifft, nur eine Absorptionslinie des Joddampfes mit dem Rande der unverbreiterten Hauptkomponente der 5461 Å-Linie zusammenfällt. Die eventuelle Absorption anderer Hyperfeinstrukturkomponenten ist ohne Bedeutung, weil bei starken Kühlung alle Komponenten ausser der mittleren sehr schwach sind.

Vor kurzem ist es Plumley[3]) gelungen, in der Fluoreszenz des Bromdampfes Resonanzserien zu beobachten, wobei festgestellt wurde, dass durch die recht scharfe 5461 Å-Linie nicht eine, sondern gleichzeitig mehrere Resonanzserien angeregt werden. Da die Rotationsstruktur der Brombanden im Gebiet der Anregung bisher nicht analysiert wurde, schien es dem Verfasser nicht ohne Interesse, die Absorption der 5461 Å-Linie im Bromdampf zu untersuchen.

Als Lichtquelle wurde ein Quecksilberbogen angewandt, der vor mehr als zwei Jahren ausgeführt und seit dieser Zeit vom Verfasser vielfach benutzt wurde[4]), dessen Konstruktion aber bisher an keiner Stelle beschrieben worden ist. Er ist in der Fig. 1 dargestellt, wo *A* und *B* eiserne wassergekühlte Elektroden darstellen, die mittels Picein angekittet sind. Die übrigen Teile sind aus Quarzglas hergestellt, wobei ein Fenster *O* durch den Wassermantel hindurch in die Mitte des Bogens ein-

---

1) R. W. Wood, Phil. Mag. *35*, 236, 1918.
2) F. W. Loomis, Phys. Rev. *29*, 112, 1927.
3) H. J. Plumley, Phys. Rev. *45*, 678, 1934.
4) Vgl. z. B. S. Mrozowski, Bull. Acad. Pol. Novembre, 346, 1933.

gelassen ist. Das Ende des Rohres, in dem das Fenster *O* angebracht ist, ragt aus dem Wassermantel hinaus und kann nach Bedarf an eine Vakuumapparatur angeschlossen werden. Die Elektrode *B* ist am Ende durchbort, um die Beobachtung des Bogens längs der Achse von oben durch das Fenster *F* zu ermöglichen. Die Flussrichtung des Kühlwassers ist in der Fig. 1 mit Pfeilen bezeichnet.

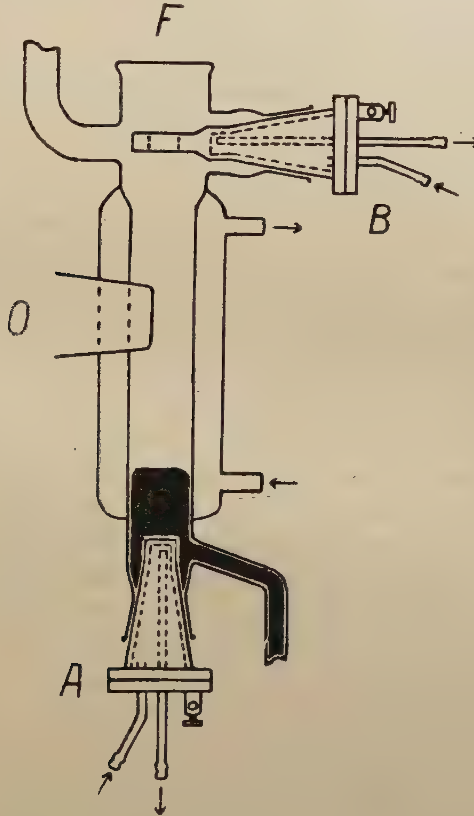


Fig. 1.

Die ausserordentlich starke Kühlung des Bogens ergibt eine grosse Schärfe der Linien, die eingesenkte Lage des Fensters *O* erlaubt es, Reabsorptionserscheinungen zu entgehen, so dass sehr grosse Intensität des Lichtes gleichzeitig mit grosser Schärfe der Linien erzielt werden kann. Es wird z. B. bei Steigerung der Bogenstromstärke das Maximum der durch den Bogen erregten Resonanzfluoreszenz des Quecksilberdampfes (2537 Å) erst bei ca. 5 Amp. Stromstärke erreicht, ohne dass die Entladung an das Fenster *O* durch ein Magnetfeld gepresst werden braucht

(die Einschaltung eines Magnetfeldes übt keine verstärkende Wirkung aus). Die Mittelkomponente der grünen 5461 Å-Linie erweist bei 12 Amp. eine Breite von 42 m Å, d. h. dass sie gar nicht verbreitert ist, bei 24 Amp. Stromstärke wächst die Breite nur bis 60 m Å an. Man kann die Bogenlinien auch verbreitern, ohne die Stromstärke wesentlich zu erhöhen, indem in die Apparatur ein wenig Edelgas hineingelassen wird, dann nimmt die Dichte des Quecksilberdampfes im Bogen zu, weil die Destillation des Quecksilbers nach oben verlangsamt wird.

Als Absorptionsrohr diente ein Glasrohr von 70 cm Länge. Das flüssige Brom wurde in einem kleinen Glasröhrchen mit langen dünnen Ende zugeschmolzen und in die Vakuumapparatur eingeführt. Nachdem die Apparatur tagelang unter Vakuum gestanden hatte, wurde das Ende des Röhrchens durch Drehen eines Hahnes abgebrochen und nun konnte in das Absorptionsrohr Bromdampf in kleinen Portionen eingelassen werden. Die Beobachtungen der Absorption wurden mittels einer hochauflösenden Spektralapparatur durchgeführt; eine von zwei L u m m e r-G e h r c k e schen Platten von verschiedener Dicke wurde in gekreuzten Stellung mit einem als Spektrograph benutzten H i l g e r schen Monochromator eingerichtet und eine Reihe von Aufnahmen mit und ohne absorbierenden Bromdampf im Lichtweg wurde nach einem früher vom Verfasser beschriebenen Verfahren[1]) nebeneinander erhalten.

In Fig. 2 sind zwei mittels eines M o l l schen Mikrophotometers erhaltene Schwärzungskurven übereinander gezeichnet, indem die vom Plattenkorn stammenden Zacken ausgeglättet wurden. Die gestrichelte Kurve stellt die Intensitätsverteilung in der vom Quecksilberbogen emittierten 5461 Å-Linie im Fall einer Aufnahme mit einer 6,888 mm dicken L u m m e r platte qualitativ dar (24 Amp.), die ausgezogene zeigt die Struktur derselben Linie nach Einführung des Bromdampfes in das Absorptionsrohr. Aus dem Vergleich der beiden Kurven ist ersichtlich, dass in dem Wellenlängengebiet der Hauptkomponente der 5461 Å-Linie zwei Absorptionslinien des Bromdampfes (ev. zwei enge Gruppen von Absorptionslinien) vorhanden sind: die eine liegt annähernd in der Mitte *(a)*, die andere an dem kurzwelligen Rande der Hauptkomponente und absorbiert das Licht vom Rande bis zu ca. —18 m Å *(b)*. Es ist möglich, dass auch auf der langwelligen Seite eine Absorptionslinie liegt, doch ist die Verschiebung des kurzwelligen Randes der Hauptkomponente zu klein, um dies mit Sicherkeit zu behaupten.

Unter den Kurven sind in Fig. 2 die Lagen verschiedenen Hyperfeinstrukturkomponenten der 5461 Å-Linie angedeutet; da bei 24 Amp.

---

[1]) S. M r o z o w s k i, Bull. Acad. Pol., Novembre—Décembre, 464, 1930.

Stromstärke die — 237 mÅ Komponente relativ stark, die — 47, — 70 und + 128 mÅ Komponenten viel schwächer erscheinen, sieht man, dass im Bromdampf die Komponente — 237 mÅ stark absorbiert wird. Diese Tatsache wurde mittels einer zweiten L u m m e r platte geprüft. Ausser dieser selektiven Absorption an den oben besprochenen Stellen, tritt im Bereich der 5461 Å-Linie eine allgemeine Schwächung aller Hyperfein-

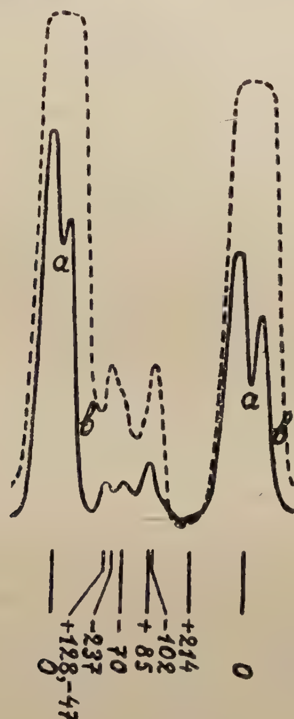


Fig. 2.

strukturkomponenten auf, als ob der Linienabsorption im Bromdampf eine kontinuierliche Absorption überlagert wäre. Es ist aber möglich, dass diese Erscheinung durch die grosse Häufung der wahrscheinlich ein wenig druckverbreiterten Absorptionslinien in der unmittelbaren Umgebung der Komponenten der Linie 5461 Å vorgetäuscht ist [1]). Wie es B r o w n [2]) gezeigt hat, liegen in der Nähe der Linie 5461 Å von der

[1]) Anm. bei der Korrektur. Wie mir Herr Prof. J. P a t k o w s k i freundlicherweise hingewiesen hat, gehört diese kontinuierliche Absorption dem im Infrarot gelegenen Bandensystem $A\,{}^1\Pi_u \leftarrow x\,{}^1\Sigma_g^+$ zu (vgl. auch die Bemerkung. von W. G. Brown, l. c. Anm. 2. S. 451).

[2]) W. G. B r o w n, Phys. Rev., *38*, 1179, 1931.

kurzwelligen Seite einige Absorptionskanten der Brombanden; der Isotopeneffekt vergrössert die Mannigfaltigkeit der Absorptionslinien und deshalb ist es Plumley gelungen, mit der Linie 5461 Å eines recht stark gekühlten Bogens im Bromdampf gleichzeitig 5 Resonanzserien anzuregen. Wenn man das in einer Zeichnung dargestellte Ergebnis der Beobachtungen Plumleys betrachtet (s. Fig. 2 der Arbeit von Plumley l. c.). so scheint es plausibel, dass die Serien I und IV im Absorptionsgebiet *a* und die übrigen Resonanzserien II, III und V in dem Gebiet *b* angeregt werden. Was die Absorption der Komponente —237 mÅ betrifft, ist wahrscheinlich die Intensität dieses Trabanten zu klein, um beobachtbare Resonanzfluoreszenz anzuregen.

Mittels derselben Apparatur wurden auch Versuche mit Chlor und Joddampf durchgeführt. Reines Chlor wurde in üblicher Weise aus im Salpetersäure ausgekochtem und sorgfältig gewaschenen Braunstein erhalten. Im Fall des Chlordampfes konnte keine Linienabsorption im Bereicht der Hauptkomponente der 5461 Å Linie festgestellt werden. Es tritt nur eine ganz unwesentliche allgemeine Schwächung der ganzen Linie auf. Da die Linie 5461 Å relativ sehr weit von Absorptionskanten des Chlordampfes gelegen ist, und die Bandenlinien im allgemeinen nicht so dicht, wie im Brom- und Joddampf liegen, ist es möglich, dass die Hauptkomponente der Linie 5461 Å der Lage nach mit keiner Absorptionslinie des Chlors zusammenfällt [1]). Wenn man die Resonazfluoreszenz in Chlor versuchen will anzuregen, so muss eine Lichtquelle angewandt werden, die näher den kurzwelligeren Absorptionskanten gelegene Spektrallinien emittiert.

Im Fall des Joddampfes wurden die Ergebnisse von Wood (l. c.) und Agarbiceanu [2]) geprüft [3]). Es wird nur eine einzige Resonanzserie angeregt, indem der kurzwellige Rand der Hauptkomponente durch die Jodlinie Nr. 3 (nach Woodschen Bezeichung) absorbiert wird. Nur bei grösseren, 50 m Å übersteigenden Breiten der Hauptkomponente wird auch an dem langwelligen Rande eine von der Linie Nr. 4 stammende Absorption beobachtet. Die vom Verfasser auch festgestellte Absorption der Komponenten —237, —102 und + 128 m Å entsprechend durch die Linien Nr. 0, 2 und 5, spielt wahrscheinlich, der Intensitätsschwäche der Komponenten wegen, keine Rolle.

---

[1]) E. R. Laird (Astrophys. Journ., *14*, 85, 1901) hat sehr viele Bandenlinien des Chlors ausgemessen, unglücklicherweise aber reichen seine Messungen in der Richtung nach langen Wellenlängen hin nur bis 5450, 05 Å.

[2]) I. I. Agarbiceanu, C. R. *196*, 166, 1933.

[3]) Diese Versuche wurden schon vor mehr als einem Jahr durchgeführt, vgl. Anm. 4, S. 448.

Es sei hier noch auf einen Unterschied in der Absorption der beiden gelben *Hg*-Linien im Jod- und Bromdampf hingewiesen. Im Joddampf liegen die Absorptionslinien am Rande der Hauptkomponenten dieser Linien. so dass man durch starke Kühlung des Bogens die durch diese Linien erregte Resonanz sehr schwach machen kann, dagegen ist dies im Falle des Bromdampfes unmöglich, weil die Hauptkomponenten genau mit den Absorptionslinien zusammenfallen.

Zum Schluss sei hier über eine interessante Beobachtung berichtet. die das behandelte Thema nicht betrifft. die aber während der vorliegen-

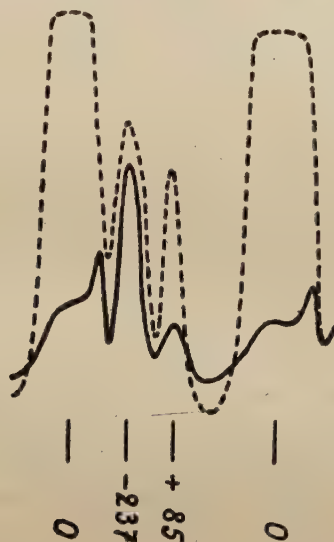


Fig. 3.

den Untersuchungen gemacht worden ist. Es wurden nebeneinander Interferenzaufnahmen des Bogenlichtes gemacht, indem einmal senkrecht zur Bogenachse durch das Fenster *O* und das andere Mal längs der Achse durch das Fenster *F* beobachtet wurde. Ausser der bekannten Erscheinung, dass im zweiten Fall alle intensivsten Hyperfeinstrukturkomponenten der Triplettlinien 4047 Å, 4358 Å und 5461 Å abgeschwächt wurden. die schwächeren dagegen relativ stark hervortraten (Reabsorptionseffekt), wurde eine Unsymmetrie in den Hauptkomponenten beobachtet. die z. B. im Fall der Linie 5461 Å in der Fig. 3 dargestellt ist. Am kurzwelligen Rande der im zweiten Fall durch Reabsorption sehr geschwächten Hauptkomponente (ausgezogene Kurve in Fig. 3) tritt eine recht starke Linie auf, die nach der Meinung des Verfassers nur folgenderweise gedeutet werden kann. Im Quecksilberbogen Fig. 1 gibt es einen starken nach

oben gerichteten Dampfstrom, der bei der oberen Elektrode *B* endet, die vom Bogen emittierte Spektrallinie muss also eine kleine D o p p l e r-verschiebung aufweisen. Bei der längs der Achse gerichteten Beobachtung wird das Bogenlicht in relativ schwach angeregten, oberhalb der Elektrode *B* sich befindenden Schicht von ruhendem Quecksilberdampf reabsorbiert. und wegen der Verschiebung der Emissions- gegen die Absorptionslinie wird der kurzwellige Rand der Emissionslinie durch die Reabsorption relativ sehr wenig geschwächt. Es wird also auf indirektem Wege die Anwesenheit eines D o p p l e r effektes festgestellt, der so klein ist, dass er keine messbare Verschiebung der Hyperfeinstrukturkomponenten hervorrufen kann. Die Druckdifferenzen im Bogen scheinen zu klein zu sein, damit diese Unsymmetrie durch einen unsymmetrischen Druckeffekt hervorgerufen sein könnte.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Universität.

Eingegangen am 23. September 1934.

Stanisław Lubodziecki i Ryszard Suk.

Etude du courant en retour dans les redresseurs à mercure.

Badania nad prądem wstecznym w prostownikach rtęciowych.

Streszczenie.

Jedną z zasadniczych wad prostownika rtęciowego jest niebezpieczeństwo wstecznego zapłonu, który kończy się prawie zawsze zniszczeniem urządzenia. Chcąc poznać przyczyny i warunki powstawania wstecznego zapłonu, należy zapoznać się z przebiegiem prądu wstecznego, oraz warunkami, od których jego wielkość i kształt zależą.

Z inicjatywy P. Prof. Dr. M. Wolfkego przeprowadziliśmy w Zakładzie Fizycznym I Politechniki Warszawskiej badania nad prądem wstecznym w szklanych prostownikach rtęciowych typu B. W. K. E. form. 24 aF. firmy A. E. G. (fig. 1) metodą, opracowaną przez Prof. Wolfkego i zastosowaną przez niego po raz pierwszy w roku 1920 w wytwórni maszyn elektrycznych Brown-Boveri & Co w Baden (Szwajcarja) do badań nad prądem wstecznym w prostownikach wielkiej mocy tej firmy.

Metoda ta (fig. 2) polega na tem, że w obwodzie jednej z anod znajduje się rozgałęzienie prądu, przyczem w każdej gałęzi włączony jest pomocniczy prostownik rtęciowy, użyty jako wentyl; kierunki przepuszczania tych wentyli w obu gałęziach są przeciwne, wskutek czego prąd główny może przepływać tylko przez pierwszą gałąź, a prąd wsteczny — tylko przez drugą. W gałęzi pierwszej znajduje się pętelka prądu głównego, zaś w gałęzi drugiej — pętelka prądu wstecznego oscylografu (Cambridge Co). Trzecia pętelka oscylografu daje przebieg napięcia, jaki zachodzi między anodą i katodą badanego prostownika, przyczem załączona jest do anody głównej, przeciwległej w stosunku do anody z rozgałęzieniem.

aby obwód prądu wstecznego nie zamykał się przez tę pętelkę. Schemat szczegółowy aparatury pokazany jest na fig. 3. Obwody pomocnicze wszystkich prostowników są zasilane z osobnych źródeł, niepołączonych elektrycznie, aby uniknąć przepływu możliwych prądów wyrównawczych. Fig. 4 przedstawia fotografję aparatury.

W y n i k i b a d a ń. Przedewszystkiem zbadaliśmy prostownik rtęciowy wymienionego poprzednio typu jako wentyl według schematu, podanego na fig. 5. Prąd przepuszczany w kierunku od anody do katody (biegun dodatni na anodzie, ujemny na katodzie prostownika) w zależności od napięcia przyłożonego do elektrod jest funkcją linjową, zatem oporność tego wentyla, z wyjątkiem przedziału od 2,5 do 6 woltów, jest stała. Wykres tej zależności przedstawiony jest na fig. 6. W wypadku odwrotnego załączenia biegunów (biegun ujemny na anodzie, dodatni na katodzie prostownika) przy napięciu do 135 woltów, wartość prądu była mniejsza niż 10^{-6} ampera.

Badanie wpływu obciążenia na prąd wsteczny wykazało, iż ze wzrostem obciążenia od 1 do 9 amperów prąd wsteczny rośnie, zachowując kształt prawie sinusoidalny. Dla wartości prądu głównego, wynoszących od 9 do 14 amperów, występują w prądzie wstecznym zakłócenia (oscylogram fig. 7). Ponadto w tym obszarze otrzymujemy jego maximum. Powyżej 14 amp. aż do 20 amp., t. j. do normalnego obciążenia prostownika badanego typu, prąd wsteczny maleje, mając znowu przebieg prawie sinusoidalny.

Badanie wpływu temperatury otoczenia na prąd wsteczny przeprowadziliśmy przy normalnem niezmiennem obciążeniu prostownika, wynoszącem 20 amperów dla dwóch wartości napięć: 110 i 220 woltów. Przez to napięcie rozumiemy napięcie na zaciskach transformatora, uzwojonego po stronie wtórnej 2×110 lub 2×220 woltów, przyczem punkt zerowy jest załączony do katody. Przy napięciu 110 woltów dla temperatur od 20^0 do 45^0 C prąd wsteczny rośnie do 6 mA, w przedziale od 45^0 C do 128^0 C maleje do 2,5 mA, zaś powyżej 128^0 wzrasta ponownie bardzo szybko, nie powodując jednakże zapłonu wstecznego, lecz tylko zgaszenie prostownika. Wykres maksymalnych wartości prądu wstecznego w funkcji temperatury otoczenia przedstawiony jest na fig. 11. Przy 220 woltach charakter krzywej maksymalnych wartości prądu wstecznego w funkcji temperatury jest taki sam jak i przy 110 woltach, zmienia się tylko jego amplituda (w naszym wypadku wartość jej jest wielokrotnie większa). Powyżej 120^0 C bardzo szybki wzrost prądu wstecznego powoduje już zapłon wsteczny (około 140^0 C). Fig. 13.

Na uwagę zasługuje zmiana kształtu krzywej prądu wstecznego. Z dość wyraźnej sinusoidy przechodzi w krzywą z wierzchołkiem, przesuwającym się stopniowo od początku do końca krzywej, aby wreszcie w pobliżu zapłonu wstecznego przejść w krzywą ostrą, podobną do wąskiego trójkąta (oscylogram fig. 12).

Zdejmowaliśmy również prąd wsteczny w funkcji czasu, liczonego od chwili włączenia obciążenia. Zależność tę podaje wykres (fig. 14).

Z przeprowadzonych pomiarów narazie daje się wysnuć wniosek, że jednym ze sposobów uniknięcia wstecznego zapłonu jest uzyskanie niskiej temperatury pary rtęci, co osiągnąć można przez intensywne chłodzenie. przy niskich bowiem temperaturach (wpobliżu 0^{0} *C*) prąd wsteczny posiada bardzo małą wartość.

Panu Profesorowi Dr. M. Wolfkemu składamy serdeczne podziękowanie za wskazanie powyższego tematu, udzielanie cennych rad i wskazówek oraz za kierownictwo.

Zakład Fizyczny I Politechniki Warszawskiej.

Rękopis otrzymany dn. 24 września 1934.

L'un des principaux défauts du redresseur à mercure c'est le danger d'un allumage en retour, qui amène presque toujours la destruction du dispositif. Pour apprendre les causes et les conditions de l'allumage en retour, il faut savoir comment passe le courant en retour, quelles sont les conditions dont dépendent son intensité et son caractère.

Sur la proposition de M. le Professeur Dr. M. Wolfke, nous avons entrepris au I-er Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie une étude du courant en retour dans des redresseurs à mercure en verre du type B. W. K. E., forme 24 aF provenant des établissement de la A. E. G. (photographie fig. 1). La méthode a été élaboré par M. le Prof. Wolfke qui l'a appliquée pour la première fois en 1920 à l'usine produisant des machines électriques Brown-Boveri & Co à Baden (Suisse), pour étudier le courant en retour dans les redresseurs de grande puissance de cette maison.

Cette méthode a écarté le manque de précision et les incovénients des méthodes antérieures. La méthode qui utilisait un commutateur syn-

chronisé, appliquée en 1910 par A. Güntherschulze[1]), demandait, pour trouver la variation du courant en retour en fonction du temps la détermination pour une période d'un certain nombre de points, emprun-

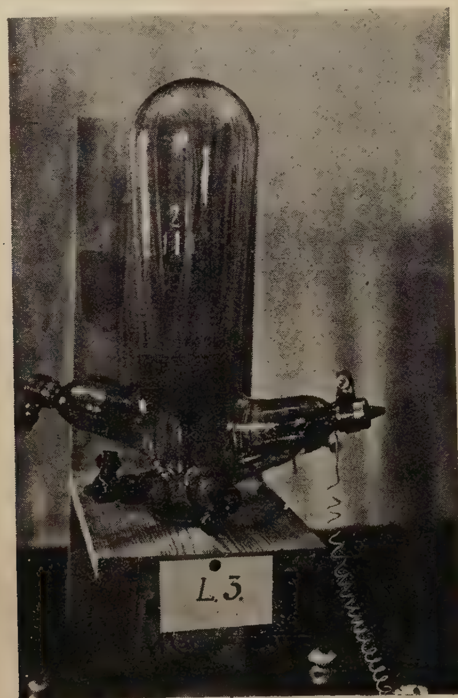


Fig. 1.

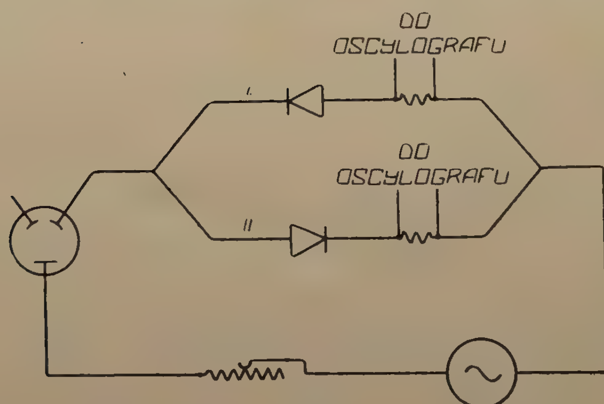


Fig. 2.

[1]) E. T. Z., *30*, 373, 1909; *31*, 28, 1910.

tés à diverses périodes, ce qui cause déjà une inexactitude considérable. Nous avons constaté que, dans les mêmes conditions extérieures le courant en retour ne présente pas toujours une intensité constante.

La méthode de M. Issendorff[1]), qui se sert d'un oscillographe et d'un redresseur supplémentaire, donne des résultats plus exacts, mais cependant une partie du courant principal passe par la brucle de l'oscillographe pour le courant en retour, ce qui est évidemment indésirable.

Le schéma de la méthode à deux redresseurs de M. le Prof. Wolfke est représenté dans la fig. 2.

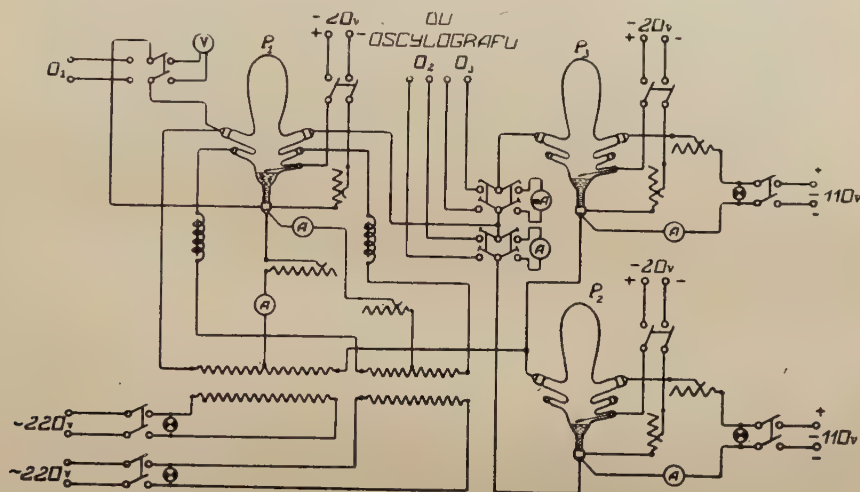


Fig. 3.

Dans le circuit de l'une des anodes se trouve une dérivation; on introduit dans chacune des branches de celle-ci un redresseur supplémentair séparé, en qualité de „soupapes"; ces deux „soupapes" dans les deux branches laissent passer le courant en sens inverses, de manière que le courant principal peut passer librement par la première branche, mais non pas par la seconde, alors que le courant en retour passe par la seconde branche, sans pouvoir passer par la première. Les deux branches contiennent les brucles pour le courant d'un oscillographe (de la Cambridge Co): la I branche celle du courant principal, la II branche celle du courant en retour. La troisième brucle donne la variation de la tension entre l'anode et la cathode du redresseur étudié; elle est reliée à l'anode qui est opposée à l'anode avec la dérivation, pour que le courant en retour

[1]) E. T. Z., *50*, 1079, 1929.

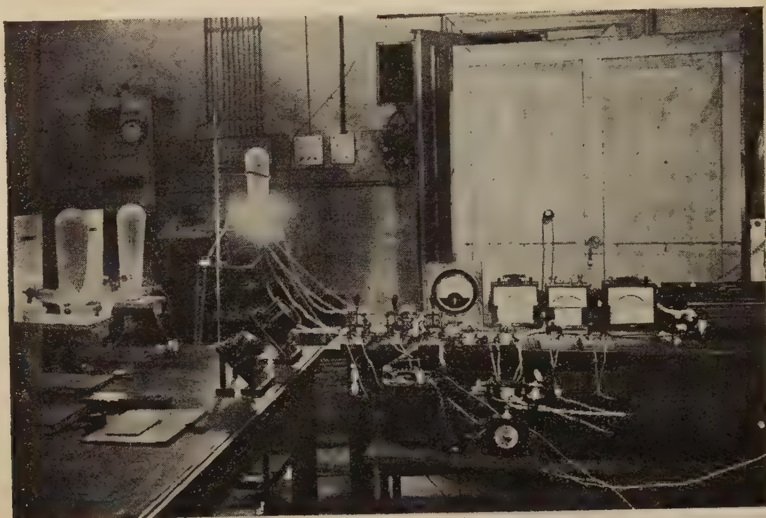


Fig. 4.

ne puisse traverser cette brucle. Le schéma détaillé et la photographie du dispositif se trouvent ci-dessous (fig. 3 et 4).

Les circuits auxiliaires de tous les redresseurs sont alimentés par des générateurs séparés pour empêcher le passage de courants de compensation possibles.

Résultats des expériences.

Nous avons étudié d'abord le redresseur en sa qualité de „soupape", d'après le schéma de la fig. 5 et nous avons trouvé les resultats suivants:

$R = 500\ \Omega$.

v volts	i mA	v corrigé	Δv $v_{corr.} - iR$	v volts	i mA	v corrigé	Δv $v_{corr.} - iR$
3,2	0	3	3	40	54	38,5	11,5
5	0,587	5	4,7	45	60	42,5	12,5
6	1,12	5,5	5,44	50	69	48	13,5
7	2,4	7	5,8	55	78	53	14
9	5,4	8,5	5,8	60	88	59,5	15,5
12	10,5	12	6,75	65	96	64	16
13	12,3	13	6,85	70	105	69,5	17
15	16	15	7	75	114	75	18
20	24	20	8	80	125	82	19,5
25	33	25,5	9	85	135	88	20,5
29	39	29	9,5	90	144	94	22
35	48	35	11,0				

Le courant qui passe de l'anode à la cathode (le pôle positif est à l'anode du redresseur, le pôle négatif à sa cathode) est une fonction linéaire de

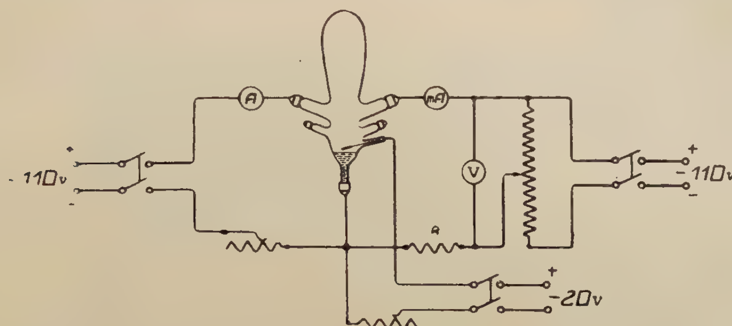


Fig. 5.

la tension entre les électrodes, donc la résistance de la „soupape" est constante, sauf pour l'intervalle de 2.5 à 6 volts. La courbe de la fig. 6 pré-

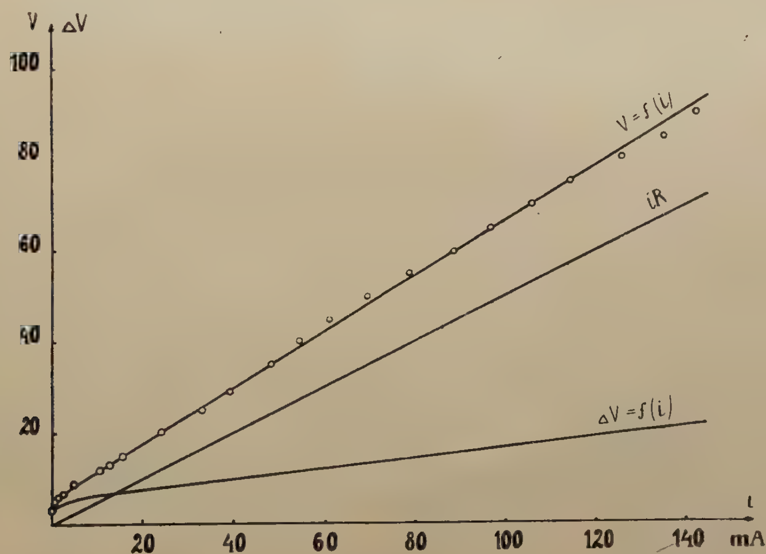
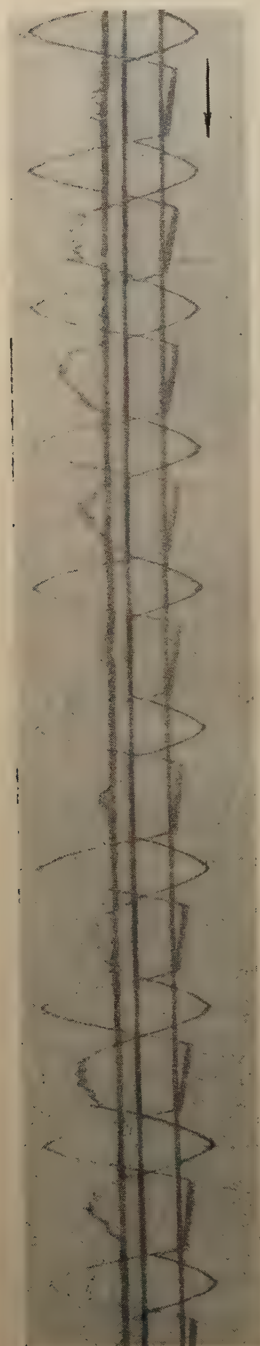


Fig. 6.

sente cette relation. Le courant passant de la cathode à l'anode (le pôle négatif à l'anode, le pôle positif à la cathode) avait une intensité moindre que 10^{-6} ampères pour une tension de 135 volts.


Fig. 7.

Influence de la charge sur le courant en retour.

Nous avons varié la charge du redresseur étudié dans l'intervalle de 1 à 20 ampères, ce qui correspond à la charge d'un courant normal pour ce type d'appareil, en obtenant les oscillogrammes du courant principal, du courant en retour et de la tension aux bornes anode-cathode.

Le courant principal n'accuse aucun changement de son caractère lorsque la charge croît, par contre le courant en retour croît d'abord, en même temps que la charge, la courbe conservant sont caractère presque sinusoïdal. Lorsque l'intensité du courant principal est de 9 à 14 ampères, le courant en retour subit des perturbations (l'oscillogramme fig. 7); c'est dans cet intervalle qu'il atteint son maximum. La courbe qui représente le courant devient aigüe, irrégulière; l'intensité du courant varie avec le temps (en passant du maximum à zéro), avec une régularité prononcée; de même la forme de la courbe; la fréquence n'est pas la même que celle du courant qui alimente le redresseur.

Lorsque l'intensité dépasse 14 ampères la courbe du courant en retour reprend une forme presque sinusoïdale et régulière (fig. 8); son amplitude diminue lorsque la charge croît.

Influence de la température de l'entourage sur le courant en retour.

Lorsque nous faisons varier la température de l'entourage nous varions en même temps la température de la vapeur de mercure,

donc la tension de celle-ci. Par conséquent, la température de l'enceinte rend, dans une certaine mesure, compte des variations de la tension moyenne de la vapeur dans l'ampoule du redresseur.

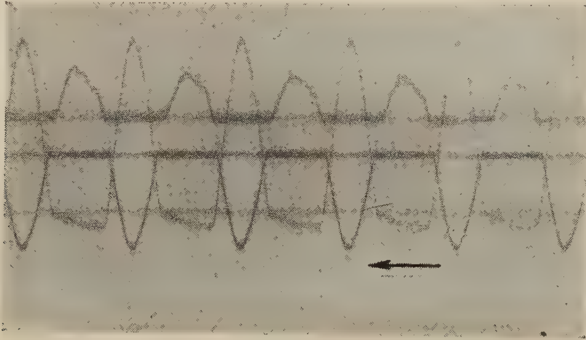


Fig. 8.

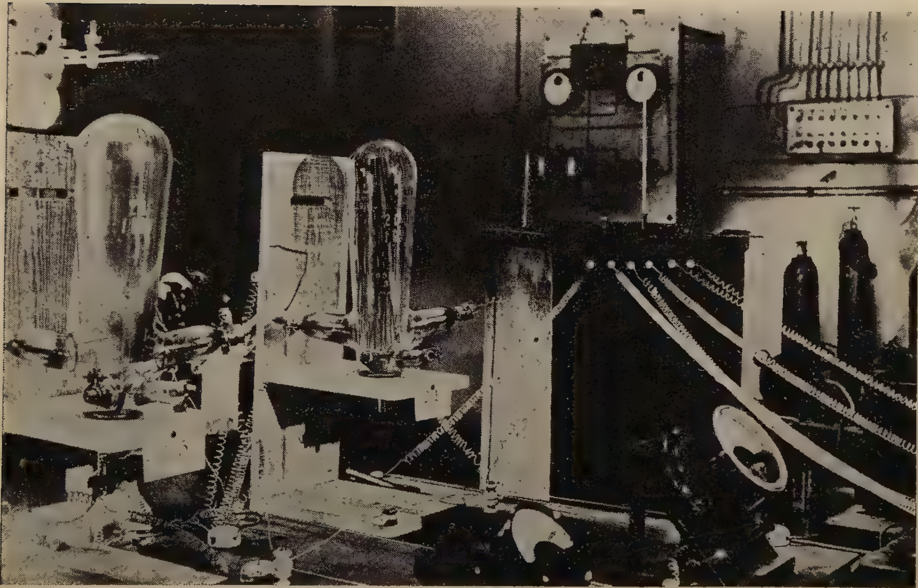


Fig. 9.

On chauffait le redresseur au moyen d'un thermostat spécial, qui à son tour était chauffé d'en dehors (photographie fig. 9).

Nous avons appliqué une charge normale c'est-à-dire 20 ampères =

constante et nous avons exécuté nos études pour deux valeurs de la tension: 110 et 220 volts. Nous avons entendu par là que la tension aux bornes du transformateur du côté des spires du circuit secondaire était de 2 × 110 ou de 2 × 220 volts, le point zéro étant relié à la cathode. Lorsque la tension est de 110 volts et la température de 20 à 45° *C*, le

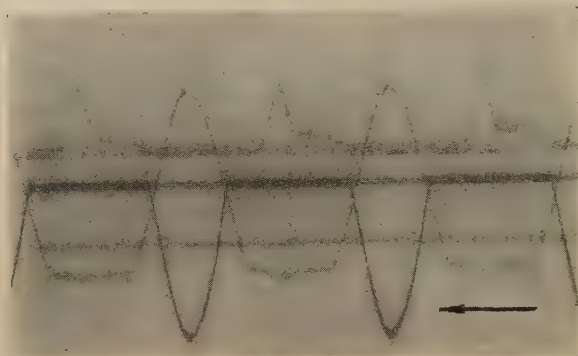


Fig. 10.

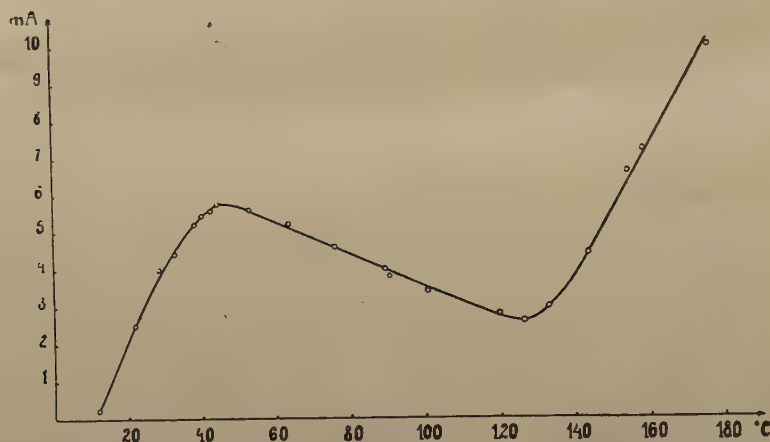


Fig. 11.

courant en retour croît jusqu'à 6 mA; dans l'intervalle de 45° à 128° *C* il diminue jusqu'à 2.5 mA, au dessus de 120° il croît de nouveau, mais cette fois très rapidement, sans toutefois causer un allumage en retour, seulement le redresseur s'éteint. On trouve ci-dessous la courbe du courant en retour, fig. 10, ainsi que le graphique des intensités maximum du courant en fonction de la température de l'entourage (fig. 11).

Lorsque la tension est de 220 volts, le caractère des valeurs maximum du courant en retour en fonction de la température est le même que lorsque la tension est de 110 volts; c'est seulement l'amplitude qui est

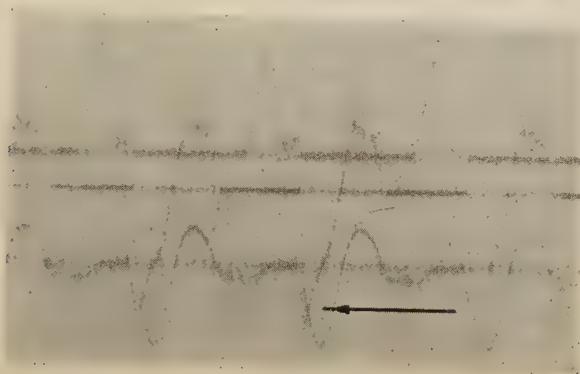


Fig. 12.

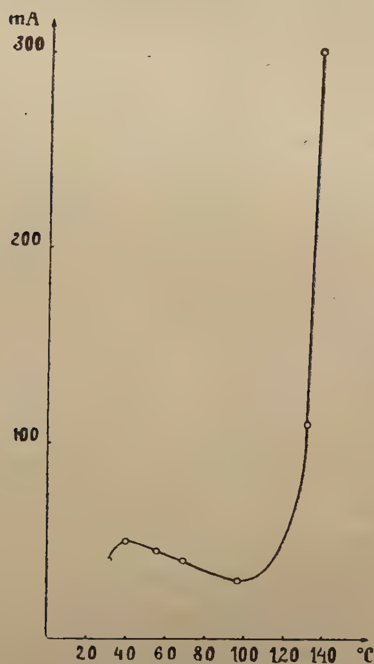


Fig. 13.

autre (dans nos expériences elle est beaucoup de fois plus grande que dans le cas précédent). Au dessus de 120° l'accroissement rapide du courant en retour cause déjà (vers 140° *C*) un allumage en retour (fig. 13).

On doit signaler un changement de la courbe du courant en retour. D'une sinusoïde prononcée elle se transforme en une courbe avec un sommet, décalé de manière qu'au commencement la courbe s'élève brusquement, ensuite elle baisse brusquement, et finalement elle devient une courbe aigüe, ressemblant à un triangle (l'oscillogramme fig. 12).

Dans l'intervalle de température qui précède immédiatement celui où l'allumage en retour se produit la courbe du courant en retour devient identique avec celle du courant principal.

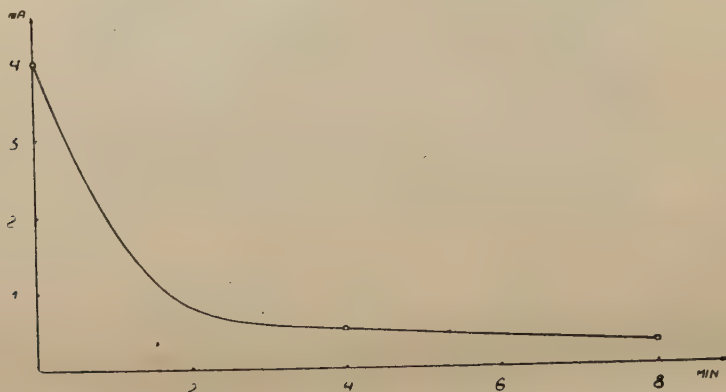


Fig. 14.

Si nous comparons les oscillogrammes des courbes des intensités et de celles de tensions pour 110 et 220 volts, nous remarquons qu'elles présentent aussi certaines différences. Pour 220 volts les courbes de l'intensité et de la tension sont déformées (l'oscillogramme fig. 12).

Nous avons enregistré également le courant en retour en fonction du temps, à partir du commencement de l'application de la charge. Cette relation est représentée par le graphique ci-dessus (fig. 14).

Le maximum du courant en retour a lieu au moment de la fermeture du courant de charge; il décroît ensuite jusqu'à une valeur normale déterminée, pour la charge appliquée. Ce n'est qu'après 4 minutes à partir du moment de l'application de la charge que nous n'avons plus remarqué de variations perceptibles de l'intensité du courant en retour.

A. Güntherschulze (l. c.) a trouvé une courbe du courant en retour qui s'élève avec le temps à partir du moment d'application de la charge.

Conclusion.

Nos mesures permettent de tirer la conclusion que l'un des moyens d'éviter l'allumage en retour est le maintien d'une basse température de la vapeur de mercure, ce qu'on peut obtenir en le refroidissant intensivement, car à des températures basses le courant en retour a une valeur insignifiante. Nos résultats sont d'accord avec ce qu'on applique à présent dans la pratique, mais on y est arrivé par une autre voie.

Nous nous empressons de remercier cordialement M. le Professeur Dr. M. Wolfke de nous avoir indiqué le sujet du présent travail, ainsi que pour ses présieux conseils qu'il nous a prodigués pendant son exécution.

I. Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 24 septembre 1934.

L. Wertenstein.

Adsorption du radon aux températures basses.

Adsorpcja radonu w niskich temperaturach.

Streszczenie.

Kondensacja radonu w temperaturze ciekłego powietrza jest zjawiskiem, którego przebieg nie został dotąd wyjaśniony w sposób zadowalający. W szczególności błędne byłoby przedstawianie tej kondensacji jako skraplania się (lub sublimacji) pary przesyconej. W istocie, jak to można wywnioskować na podstawie ekstrapolacji krzywej prężności radonu, otrzymanej przez Rutherforda oraz Whytlaw-Graya i Ramsaya, i jak to potwierdzają bezpośrednie pomiary autora, prężność pary radonu w temperaturze ciekłego powietrza jest dość znaczna, mianowicie rzędu wielkości 0,1 bara, kondensacja zaś zachodzi nawet wtedy, gdy ciśnienie radonu ma wartość znacznie mniejszą od powyższej. Kondensacja radonu nie może być również adsorpcją radonu na szkle, gdyż nie znamy przykładu, by powierzchnia o polu kilku cm², była adsorbentem doskonałym, t. j. pochłaniającym całkowicie gaz adsorbowany, niezależnie od jego koncentracji. Ponieważ w zwykłych warunkach doświadczalnych kondensacji radonu towarzyszy osadzanie się znacznych ilości pary wodnej i pary rtęci, autorowi wydało się rzeczą prawdopodobną, że w zjawisku tem mamy do czynienia z porywaniem radonu przez nalot kryształków rtęci i lodu.

Autor obmyślił dogodną metodę wyznaczania koncentracji radonu w aparaturze, w której ciśnienie całkowite jest rzędu kilku barów. Aparatura łączy się z rurką o bardzo cienkich ściankach, przepuszczającą promienie α radonu, *Ra A* i *Ra C'*. Promienie α przenikają po przejściu przez dwie folje glinowe niejednakowej grubości do dwóch symetrycznie umieszczonych komór jonizacyjnych, w których rozkład potencjału jest tego rodzaju, że powstają w nich prądy jonizacyjne, doprowadzające do elektrometru ładunki przeciwnego znaku. Do komory, oddzielonej od rurki grubszą folją, przenikają tylko promienie α radonu i *Ra A*, nato-

miast promienie α *Ra C'*, przenikające do obu komór, wytwarzają w nich prądy równe i przeciwnego znaku. Wskutek tego natężenie prądu mierzonego jest zależne tylko od ilości *Rn* i *Ra A*, co umożliwia szybkie wyznaczanie ilości radonu, ponieważ równowaga między radonem i *Ra A* ustala się po upływie kilkunastu minut.

Autor posługiwał się tą metodą w pracy, mającej na celu wyjaśnienie zjawiska kondensacji radonu. Aparatura do badania adsorpcji została skonstruowana w ten sposób, aby przebieg adsorpcji nie ulegał zakłóceniu wskutek kondensowania się par *Hg* i H_2O. Składała się z rurki o średnicy 5 mm, którą można było zanurzać do różnej głębokości w ciekłem powietrzu lub termostacie do bardzo niskich temperatur, oddzielonej od reszty aparatury płóczką, którą umieszczano w naczyniu, oziębionem do temperatury —120°. W tych warunkach płóczka działa jak filtr, nie przepuszczający pary wodnej ani pary rtęci. Przed wykonaniem doświadczenia rurka wraz z płóczką była poddana długotrwałemu ogrzewaniu do temperatury 410° w celu usunięcia par adsorbowanych na szkle.

Zachowując te środki ostrożności, przekonałem się, że kondensacja radonu, której nie towarzyszy kondensacja innych par, ma charakter adsorpcji odwracalnej, której przebieg stosuje się w przybliżeniu do praw, odkrytych przez L a n g m u i r a. Jak wiadomo, zgodnie z temi prawami, można, na podstawie znajomości stosunku koncentracji powierzchniowej gazu adsorbowanego do koncentracji fazy gazowej, wyliczyć trwanie średniego życia atomów na powierzchni adsorbentu. Moje pomiary doprowadziły do wniosku, że okres średniego życia atomów radonu na szkle wynosi $1,2 . 10^{-3}$ sekundy. Znajomość tej stałej pozwala sprecyzować hipotezę porywania radonu przez nalot pary rtęci lub pary wodnej. Zakładam, że atom adsorbowany zostaje uwięziony, t. j. pozbawiony możności opuszczenia powierzchni chłodzonej, jeżeli podczas pozostawania na tej powierzchni zostanie pokryty conajmniej t r z e m a cząsteczkami obcego nalotu. Prawdopodobieństwo takiego zdarzenia łatwo wyliczyć na podstawie wzorów podanych przez K n u d s e n a. Biorąc pod uwagę okoliczności, w jakich zwykle wykonywa się wymrażanie radonu, obliczyłem, że prawdopodobieństwo to jest dość wielkie, aby wszystkie atomy radonu, znajdującego się w aparaturze, zostały uwięzione po upływie kilku minut. Hipoteza „porywania" tłumaczy zatem zjawisko kondensacji radonu w sposób zadowalający.

Pracownia Radjologiczna im. Mirosława Kernbauma T-wa Nauk. Warsz.

Rękopis otrzymany dn. 24 września 1934.

Bien que de nombreux auteurs [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7] aient étudié le comportement du radon aux températures basses, on n'a pas réussi jusqu'ici à donner une explication satisfaisante des particularités très intéressantes que présente ce gaz. On sait que le radon se condense à la température de l'air liquide; cette condensation commence vers 120° K et devient presque complète vers 90° K. A première vue on serait tenté d'en conclure que la tension de vapeur de radon est négligeable vers 90° K. Il est toutefois évident que dans les conditions usuelles il ne peut pas y avoir de formation de la phase condensée du radon occupant une étendue mesurable sous forme d'une couche continue. En effet, le nombre d'atomes nécessaire à former une couche monoatomique est de l'ordre de $10^{15}/cm^2$; d'autre part, 1 cm^3 de radon contenant $1{,}8 \cdot 10^{13}$ atomes, la quantité de radon contenue dans une couche monoatomique de quelques cm^2 de superficie est de l'ordre de 100 millicuries. Or c'est un fait connu que des quantités de radon beaucoup plus petites que cela peuvent être condensées complètement à la température de l'air liquide. Il en résulte que le radon ne peut pas former en général de couche continue mais tout au plus des cristaux microscopiques ayant des dimensions de l'ordre de 10^{-3} cm (un tel cristal contiendrait quelques 10^{13} atomes). De tels cristaux posséderaient une tension de vapeur bien determinée, peu différente de la tension de vapeur des cristaux macroscopiques si toutefois la tension superficielle du radon n'est pas exceptionnellement grande.

On pourrait donc sans trop de difficultés traiter le problème de condensation de radon du point de vue de l'équilibre thermodynamique des deux phases. Il est toutefois clair que la pression saturante du radon doit varier en fonction de température de manière analogue à celle observée dans le cas des autres gaz monoatomiques. Grâce aux recherches de Rutherford [4]) et de Ramsay et Whytlaw-Gray [5]), nous connaissons assez bien la courbe $p = f(T)$ du radon dans une région de températures voisines de son point d'ébullition qui est égal d'après ces auteurs à 210° K. En extrapolant cette courbe aux températures plus basses on trouve que la pression saturante à la température de 90° K devrait correspondre à concentration d'environ 0,4 mC par cm^3, alors que

---

1) E. Rutherford und F. Soddy, Phil. Mag. (6) *5*, 561, 1903.
2) R. W. Boyle, Phil. Mag. (6) *20*, 955, 1910.
3) A. Laborde, Le Rad. *6*, 289, 1909; *7*, 294, 1910.
4) E. Rutherford, Phil. Mag. (6) *17*, 723, 1909.
5) R. Whytlaw-Gray und W. Ramsay, Trans. Chem. Soc. *95*, 1073, 1909.
6) R. W. Boyle, Phil. Mag. (6) *21*, 722, 1911.
7) A. F. Kovarik, Phil. Mag. (7) *4*, 1262, 1927.

la concentration du radon „en équilibre" avec une paroi refroidie dans l'air liquide est certainement au moins 1000 fois plus petite. Les erreurs d'extrapolation ne pouvant pas être rendues responsables de ce désagrément très considérable, il semble nécessaire d'abandonner l'hypothèse de condensation dans le sens usuel de ce mot. Dans un autre travail je montrerai que pour réaliser l'équilibre entre la phase gazeuse et solide du radon il est nécessaire d'opérer dans un très petit volume et avec une surface refroidie tellement petite qu'elle puisse se couvrir d'une couche polyatomique de radon. Ainsi que nous l'avons dit plus haut, ces conditions ne sont pas réalisées dans la plupart des cas expérimentaux et ainsi s'explique le désaccord de l'expérience avec l'hypothèse de la formation de la phase solide.

Une autre hypothèse qui s'offre tout naturellement est celle de l'adsorption du radon sur la surface refroidie. On pourrait penser p. ex. que la pression d'équilibre entre le radon gazeux et adsorbé est beaucoup plus basse que la pression saturante des cristaux microscopiques, dont l'existence ne serait pas par conséquent stable. Cependant l'hypothèse d'adsorption introduit également des grandes difficultés. Les atomes adsorbés ne peuvent pas le plus souvent former de couche monoatomique d'où il résulte, conformément à la theorie de Langmuir, que la pression d'équilibre devrait être sensiblement proportionnelle à la densité superficielle dans la couche d'adsorption. En d'autres mots, il y a lieu de s'attendre à ce qu'un récipient dont un endroit est refroidi dans l'air liquide contienne à l'état d'équilibre dans la phase gaseuse une quantité de radon qui serait une fonction régulièrement croissante de la quantité totale de radon. Or il n'en est point ainsi. La condensation du radon au moyen de l'air liquide est une opération qui élimine presque complètement le radon gazeux et pour cette raison elle constitue un procédé extrèmement précieux dans la technique de préparation des sources de radon. C'est ce caractère quantitatif de la séparation du radon par la „condensation" qui est le plus difficile à expliquer dans l'hypothèse de l'adsorption. Bien que les forces d'adsorption soient dans certains cas très considérables, on ne connaît guère d'exemple analogue où une surface refroidie de quelques cm² adsorberait complètement un gaz au lieu de fixer une fraction déterminée de sa quantité.

Ces paradoxes de la condensation du radon ont attiré mon attention lors d'une étude de la détermination du volume de 1 curie de radon. J'ai été frappé par le fait que dans les conditions usuelles la condensation du radon est accompagnée au même endroit de la condensation des autres substances gazeuses, ces substances étant: CO_2, H_2O et Hg. J'ai pensé que la condensation du radon est essentiellement un phénomène d'entraînement du radon en présence d'un excès des gaz condensables.

Certaines expériences qualitatives semblaient confirmer cette manière de voir. On a souvent observé que dans un tube plongé dans l'air liquide le radon condensé forme un mince anneau visible dans l'obscurité grâce à la phosphorescence du verre. Or cet anneau se forme au même endroit que l'anneau miroitant du dépôt de mercure. M. Herszfinkiel, de ce laboratoire, a fait l'observation suivante. On condense le radon dans un tube refroidi au moyen du coton humecté d'air liquide, ce tube étant scellé à un bout et communiquant par l'autre bout avec un récipient de mercure. Après une dizaine de minutes on laisse le verre se réchauffer; on constate une vive luminosité des endroits ou le radon s'était condensé, due à la formation du dépôt actif. On balaie ensuite le tube avec le mercure et quand le mercure a reculé on constate que ce sont les parties brillantes qui sont maintenant devenues les plus sombres. Il est évident que le depôt actif a dû se former dans l'intérieur de la couche du mercure condensé et a été lavé avec cette dernière. Cette expérience montre clairement que le radon ne se condense pas directement sur le verre mais soit sur le miroir de mercure déjà formé, soit au sein du mercure.

Pour étudier systématiquement la condensation du radon aux basses températures il était nécessaire de réaliser une méthode qui aurait permis de déterminer rapidement et avec précision la concentration de radon à l'état gazeux. Le désavantage principal des méthodes employées jusqu'ici dans les problèmes de ce genre, basées sur l'action ionisante des rayons β et γ, résulte du fait que l'équilibre du radon avec ses produits n'est atteint qu'au bout de quelques heures, ce qui rend le travail excessivement lent à moins qu'on ne se décide à calculer la quantité finale de *RaC* ce qui nécessite des calculs très compliqués. Il est évident que la meilleure solution du problème serait de construire une chambre d'ionisation dans laquelle n'auraient accès que les rayons α du radon, les rayons α des autres produits étant éliminés p. ex. au moyen d'un champ magnétique. Cependant un appareil de ce genre serait difficile à construire et je me suis contenté d'une chambre plus simple dans laquelle le courant mesuré était dû uniquement aux rayons α du radon et du *Ra A*. Cette méthode s'est montrée tout à fait satisfaisante: en effet l'équilibre radioactif du *Ra A* s'établit pratiquement au bout de 20 minutes et il n'est même pas nécessaire d'attendre aussi longtemps, car la quantité d'équilibre de *Ra A* peut être calculée facilement si l'on fait des mesures à deux instants déterminés p. ex. t_1 et t_2. Soient I_1 et I_2 les valeurs correspondantes des courants d'ionisation. On a

$$I_1 = rR + aA_1,$$

$$I_1 = rR + aA_2,$$

R étant une quantité proportionnelle au nombre d'atomes de radon, A_1 et A_2 des quantités analogues correspondantes au *Ra A* aux instants t_1 et t_2; r et a des constantes de l'appareil. On s'arrange à ce que $t_1 - t_2$ soit égal à 3 minutes c.-à-d. à la période de diminution de moitié du *RaA*. On a alors:

alors: $$A_1 = \frac{\lambda_R}{\lambda_A} \cdot R (1 - e^{-\lambda_A t_1})$$

$$A_2 = \frac{\lambda_R}{\lambda_A} \cdot R (1 - e^{-\lambda_A t_2}) = \frac{\lambda_R}{\lambda_A} \cdot R (1 - 0,5\, e^{-\lambda_A t_1}); \; A_\infty = \frac{\lambda_R}{\lambda_A} R,$$

λ_R et λ_A étant les constantes radioactives du radon et du *Ra A*, A_∞ — le nombre d'atomes de *RaA* en équilibre avec R. On trouve facilement:

$$A_2 - A_1 = \frac{\lambda_R}{\lambda_A} \cdot R \,.\, 0,5\, e^{-\lambda_A t_1} = A_\infty - A_2; \qquad A_\infty = A_2 + (A_2 - A_1);$$

d'autre part on a:

$$I_\infty = r\, R + a\, A_\infty = r\, R + a\, A_2 + a\, (A_2 - A_1) =$$
$$= I_2 + I_2 - I_1 = 2\, I_2 - I_1;$$

or $$r\, R + a\, A_\infty = \left(r + \frac{\lambda_R}{\lambda_A} a\right) R = k\, R;$$

k étant une constante. On voit donc qu'un appareil de ce genre fournit rapidement des indications proportionnelles à la quantité de radon présente à chaque instant, pourvu que cette quantité reste constante pendant un temps de l'ordre de quelques minutes.

Pour réaliser cette méthode je me suis servi de l'appareil réprésenté schematiquement sur la fig. 1. Le tube r laissant passer les rayons α communique à l'appareil dans lequel on étudie la condensation du radon. L'expérience a montré que la concentration du radon dans ce tube s'égalise rapidement malgré son étroitesse avec la concentration dans les autres parties, pourvu la pression soit, comme cela avait toujours lieu dans mes expériences, de l'ordre de quelques baryes. Les rayons α sortant du tube pénètrent à travers des feuilles minces d'*Al* dans deux chambres d'ionisation disposées symètriquement et y produisent grâce à l'établissement des champs électriques opposés des courants d'ionisation de sens opposé dont la différence est recueillie par le plateau et par l'électromètre. Si ce dispositif était tout à fait symétrique, il est évident que le courant résultant serait égal à zero. En réalité, l'une des feuilles d'*Al* a une épaisseur

de 10 μ, l'autre une épaisseur de 25 μ. En tenant compte de l'épaisseur des parois du tube de verre, on voit facilement que les rayons α du *Ra A* et du radon ne peuvent pénétrer que dans l'une des chambres. Les rayons α du *Ra C* entrent bien dans les deux chambres, mais avec un parcours différent: dans l'une des chambres il est inférieur à la profondeur de la chambre, tandis que du côté opposé les rayons α traversent toute la profondeur de la chambre. L'action ionisante des rayons α étant notable-

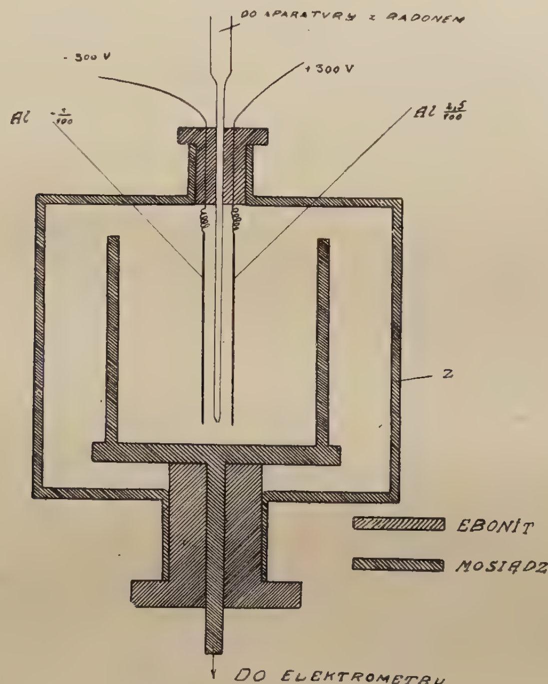


Fig. 1.

ment plus grande pour les particules dont les parcours est plus petit il est facile, sans changer la symétrie de l'appareil, d'ajuster la profondeur des chambres de manière à ce que les effets dus au *Ra C* se compensent exactement et par conséquent à ce que le courant résultant soit dû uniquement au radon et au *RaA*. Ce simple artifice s'est montré extrêmement utile au cours de ce travail.

Pour vérifier l'hypothèse de l'entraînement du radon par les impuretés condensables il fallait étudier comment se comporte le radon exempt de ces impuretés. L'appareil fig. 2 était construit entièrement en verre soudé, toutes les fermetures étant réalisées au moyen des fourches à mercure.

Le vide fait au moyen d'une pompe à diffusion était contrôlé par une jauge de Pirani très sensible. Le vide fait, on y introduisait le radon purifié soigneusement par des procédés habituels. Le dispositif pour l'étude de l'adsorption proprement dit se composait d'un tube cylindrique de 5 mm de diamètre qu'on pouvait plonger dans le bain de basse température. Ce tube communiquait avec le reste de l'appareil à travers un piège à mercure maintenu à—120°, température à laquelle les pressions saturantes des vapeurs de Hg et H_2O sont négligeables.

On pourrait penser qu'avec un dispositif de ce genre on devrait réaliser, sans d'autres précautions, la condensation de radon pur exempt de vapeur d'eau et de mercure. En réalité, mes premiers résultats ne différaient pas beaucoup de ceux obtenus dans les conditions usuelles. La condensation du radon à la température de l'air liquide était complète

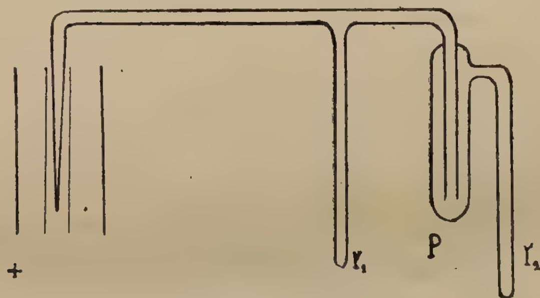


Fig. 2.

et le seul fait nouveau observé était le suivant. En étudiant le dégagement du radon condensé pendant le réchauffement du tube, j'ai trouvé que le radon se volatilise à une température plus basse lorsqu'il a été condensé à travers un piège à vapeurs que dans le cas où le piège est absent. Ce fait constituait une confirmation partielle de mon hypothèse. En effet, si le radon condensé est englobé an sein d'une matière étrangère, la vitesse de son dégagement doit être d'autant plus grande qu'il y a moins de cette matière. D'un autre côté, si mon hypothèse était exacte, il fallait conclure que même en présence du piège l'effet d'entraînement persistait, bien qu'à un moindre degré; en d'autres mots, les vapeurs de Hg et H_2O n'étaient pas complètement éliminées par le piège.

Il était facile de voir pourquoi il en était ainsi. Le verre contient une grande quantité de vapeur d'eau adsorbée qu'il ne dégage qu'avec une lenteur extrême. D'autre part, comme j'ai eu l'occasion de l'observer [1], le verre adsorbe des quantités notables de vapeur de Hg. Bien qu'il

[1] Journ. de Phys. et le Rad., T. IV, Sér. VI, 281, 1923.

n'y ait aucune raison à douter de l'efficacité du piège pour arrêter les vapeurs venant des autres parties de l'appareil, les parois de verre de la partie comprise entre le bain de très basse température et le piège constituaient une source abondante de vapeurs, largement suffisante pour expliquer l'effet d'entraînement observé. Afin d'éliminer cette cause d'erreur, j'ai disposé le tube d'adsorption et le piège dans un four chauffé à 410°. Après chauffage prolongé, le four a été retiré et aussitôt que le piège est revenu à la température ambiante, il a été entouré du bain réfrigérant et l'expérience repétée comme précédemment. Ces précautions m'ont permis de découvrir l'adsorption réversible du radon. Le tube d'adsorption plongé dans l'air liquide, la condensation n'était que partielle et la quantité de radon à l'état gazeux était d'autant plus grande que la surface de la partie du tube refroidie était plus petite. Il était très amusant de suivre à l'électromètre l'évaporation de l'air liquide dans le vase de Dewar entourant le tube d'adsorption: au fur et à mesure que le niveau d'air liquide baissait et que par suite la longueur de la partie du tube plongée allait en diminuant, le courant d'ionisation augmentait par suite d'un déplacement de l'équilibre d'adsorption au faveur de la phase gezeuse.

L'étude de cet équilibre comportait les points suivants: 1° Etude de la relation entre la quantité de radon adsorbée et la grandeur de la surface refroidie à une température déterminée (—183° *C*); 2° Détermination de la vie moyenne des atomes de radon adsorbés sur le verre; 3° Etude de l'équilibre d'adsorption en fonction de la température [1]).

Avant de passer à la description des expériences destinées à éclaircir ces questions, il convient de faire la remarque suivante. Nous avons vu combien le phénomène d'adsorption du radon est sensible même aux petites traces de matières étrangères condensables. Malgre toute les précautions prises, il est difficile d'avoir la certitude que les vapeurs d'eau et de mercure ont été complètement éliminées; il y avait donc lieu de penser que l'ensemble de faits observés ne correspondrait au cas idéal de l'adsorption d'un gaz pur qu'avec une certaine approximation. Le rôle des matières étrangères étant d'augmenter l'adsorption apparente, les valeurs observées de la quantité de radon adsorbée doivent être considérées comme des limites supérieures se rapprochant des valeurs vraies d'autant plus que le verre a été traité plus longtemps ou en d'autres mots que les exigences de la technique du vide élevé ont été satisfaites d'une manière plus parfaite.

1° Etude de l'adsorption en fonction de la grandeur de la surface refroidie.

---

[1]) Ce point fera l'objet d'un mémoire ultérieur.

Le diamètre intérieur du tube était de 4 mm et on faisait varier la longueur de la partie refroidie entre 1 et 10 cm. L'étendue de la surface froide était donc de l'ordre de quelques cm². Les quantités de radon utilisées ayant été de l'ordre de 20 millicuries, le nombre total d'atomes de radon était du même ordre de grandeur que le nombre d'atomes nécessaire à former une couche monoatomique de 1 cm². On se trouvait donc dans la région de l'applicabilité des formules de Langmuir concernant l'équilibre d'adsorption.

D'après ces formules on a:

$$\frac{C_a}{C_g} = \frac{\alpha}{\lambda + \frac{C_g\, d}{N_0}},$$

C_a et C_g étant les concentrations du radon dans la couche adsorbée (par unité de surface) et dans la phase gazeuse (par unité de volume). N_0 le nombre d'atomes de radon formant une couche monoatomique de 1 cm². α le nombre d'atomes tombant par unité de temps sur l'unité de surface à la température de l'expérience lorsque la concentration dans la phase gazeues est égale à 1, λ l'inverse de la „vie moyenne" des atomes adsorbés sur la paroi. Il résulte de cette formule que le rapport C_a/C_g des concentrations dans la couche adsorbée et dans le gaz doit être une fonction décroissante de la concentration dans la phase gazeuse. D'autre part si, comme cela avait lieu dans mes expériences, C_g est petit, cette dépendance doit être peu marquée, le rapport C_a/C_g devrait être, en première approximation, constant. En admettant cette constance c. à-d. en négligeant C_g dans le dénominateur on trouve:

$$C_a = \frac{\alpha}{\lambda} C_g.$$

La détermination du rapport C_a/C_g conduit donc à la détermination en première approximation de la vie moyenne $\frac{1}{\lambda} = \tau$.

Afin de vérifier que l'adsorption du radon suit d'une manière approchée la loi de Langmuir, on faisait varier à la température de l'air liquide (—183°C) et à quantité totale de radon constante la longueur de la partie du tube plongée dans le bain, c. à-d. la grandeur de la surface refroidie. La chambre d'ionisation ayant été étalonnée, on connaissait à chaque instant la quantité de radon à l'état gazeux. Soit R_0 cette quan-

tité lorsque le tube d'adsorption se trouve en dehors de l'air liquide: R_s la même quantité quand la surface refroidie est égale à S cm²; on a:

$$R_0 = C_g V + C_a S = R_s + C_a S,$$

d'où $$C_a = \frac{R_0 - R_s}{S}, \qquad C_g = \frac{R_s}{V}, \qquad \frac{C_a}{C_g} = \frac{R_0 - R_s}{R_s} \cdot \frac{V}{S}.$$

Pour déterminer les valeurs de S correspondant aux valeurs observées de C_g on a collé sur le tube d'adsorption une bande de papier millimétrique et on plongeait le tube dans l'air liquide jusqu'à une division bien déterminée. Au moyen d'un petit entonnoir on ajoutait de temps en temps de l'air liquide pour maintenir son niveau approximativement constant pendant une dizaine de minutes, temps largement suffisant pour la réalisation de l'équilibre d'adsorption. Ce temps suffisait également — aussi que nous l'avons vu plus haut — pour la détermination de la quantité de radon à l'état gazeux. On a obtenu ainsi des nombres représentés dans le tableau I.

Tableau I.

$V = 40$ cm³		
S	$\frac{R_0 - R_s}{R_s}$	$\frac{R_0 - R_s}{R_s} \cdot \frac{V}{S}$
2,5	1,46	23,4
3,75	2,19	23,4
5	3,66	29,3
7,5	5,58	29,6
10,0	10,88	43,5

On voit que, conformément à la théorie, le rapport C_a/C_g varie peu et qu'il augmente lorsque la grandeur de la surface refroidie augmente, c. à-d. lorsque la concentration de radon, à l'état gazeux diminue. Toutefois pour des raisons expliquées plus haut, il ne serait pas légitime de s'attendre à une confirmation quantitative de la théorie.

2°. Détermination de la vie moyenne des atomes de radon adsorbés.

Ainsi que je l'ai observé, mes expériences ne peuvent fournir qu'une limite supérieure de la capacité d'adsorption du verre pour le radon, ou ce qui revient au même, de la vie moyenne des atomes adsorbés. J'ai constaté en effet que les rapports C_a/C_g observés étaient d'autant

plus petits qu'on a eu plus de soin à éliminer les sources de matières étrangères, c. à-d. que le chauffage préalable de l'appareil à adsorption a été plus prolongé. Cependant les variations n'étaient pas grandes et n'atteignaient pas l'ordre de grandeur des quantités mesurées. D'autre part, la détermination exacte de la vie moyenne entraînerait la nécessité de connaître N_0, c. à-d. le nombre d'atomes de radon formant une couche monoatomique. La formule de Langmuir permet de déterminer ce nombre, toutefois, comme il vient d'être dit, il n'est pas à espérer que cette formule s'applique dans notre cas quantitativement. Il est donc plus simple de renoncer à la connaissance de N_0 et de se servir de la formule de Langmuir simplifiée, dans laquelle on néglige C_g dans le dénominateur. Ceci signifie que pour évaluer la vie moyenne il faut se servir des expériences faites avec une quantité de radon aussi petite que possible. J'ai trouvé que dans des expériences de cette nature le rapport C_a/C_g était égal à 5, c. à-d. plus petit que les rapports mentionnées dans le tableau; ce qui s'explique par les soins extrêmes apportés dans ces expériences à la „préparation" préalable des parois. Pour calculer λ à partir de ce rapport il convient de remarquer que C_g est la concentration du radon dans la plus grande partie de l'appareil se trouvant à la température ambiante; tandis que dans la formule simplifiée de Langmuir:

$$\frac{C_a}{C_g} = \frac{\alpha}{\lambda}.$$

C_g est la concentration du gaz en contact avec la paroi froide c. à-d. dans le tube porté à la température de l'air liquide. Or, la pression des gaz dans mes expériences ayant été de l'ordre de quelques baryes, il y a lieu d'apporter la correction de Knudsen pour l'équilibre hydrostatique des gaz contenus dans des récipients à des températures différentes. En appelant C_g la concentration du radon dans le tube froid, on a, d'après la formule de Knudsen:

$$C_g = \sqrt{\frac{293}{90}}\, C'_g = 1{,}8\, C'_g,$$

(293 — température ambiante, 90 — température du bain froid)
d'où

$$C_a = \frac{5}{1{,}8} \cdot C'_g = 2{,}77\, C'_g.$$

D'autre part, conformément à la théorie de Knudsen,

$$\alpha = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

R étant la constante des gaz, M le poids atomique du gaz étudié. En posant $T = 90$, $M = 222$, on trouve:

$$\alpha = \sqrt{5 . 37 . 10^6} = 2,31 . 10^3,$$

$$\frac{1}{\lambda} = \tau = \frac{2,77}{2 . 3 . 10^3} = 1,22 . 10^{-3} \text{ sec},$$

τ étant la vie moyenne des atomes de radon adsorbés sur le verre.

Il en résulte que le verre constitue à la température de l'air liquide un adsorbant énergique du radon. Néanmoins, il est clair que la grandeur de cette adsorption ne suffit pas pour expliquer le comportement du radon à basses températures dans les conditions usuelles. C'est ainsi que dans un appareil de 100 cm³ de volume dont une partie est refroidie dans l'air liquide, la quantité subsistant à l'état gazeux au bout de quelques minutes de l'action de la paroi froide est certainement inférieure à 1/400 de la quantité primitive, même si la surface de la partie froide n'est égale qu'à 1 cm². On calcule, à partir de la valeur de τ donnée plus haut que dans ce cas la valeur du rapport C_a/C_g est 10^4 fois plus grande que la valeur de ce rapport obtenue dans mes expériences. Ceci prouve d'une manière conclusive que l'élimination complète du radon par l'action de l'air liquide telle qu'on l'observe d'habitude n'est due qu'à la présence des impuretés.

On peut envisager plusieurs hypothèses pour expliquer le rôle de ces impuretés. En premier lieu on pourrait penser que le dépôt des impuretés peut augmenter considérablement la surface efficace de l'adsorbant. En effet les atomes de mercure et les molécules d'eau peuvent former des cristaux microscopiques, dont la surface totale pourrait atteindre une valeur énorme. Ceci n'est pourtant vrai que si le dépôt ne forme pas de couche continue dans laquelle les cristaux individuels s'unissent et par conséquent l'effet des impuretés devrait diminuer pendant une condensation prolongée au cours de laquelle la vapeur de mercure finit par former une couche continue. Or l'expérience montre qu'il n'en est point ainsi.

En second lieu on pourrait supposer que la surface de mercure ou de glace adsorbe le radon mieux (10000 fois) que le verre. Il serait très difficile d'étudier l'adsorption du radon pur sur une surface de ce genre. Afin de m'assurer que l'adsorption du radon n'a pas de caractère sélectif

j'ai fait quelques expériences en me servant d'un tube d'adsorption de mêmes dimensions que dans les expériences décrites plus haut mais argenté intérieurement. J'ai trouvé effectivement que le rapport C_a/C_g était environ 2 fois plus grand que dans les expériences précédentes; en outre, l'équilibre s'établissait au bout d'un temps plus long. Les courbes de la fig. 3 montrent la marche de l'adsorption sur le verre pur et sur le verre argenté. L'équilibre est atteint dans le premièr cas au bout de

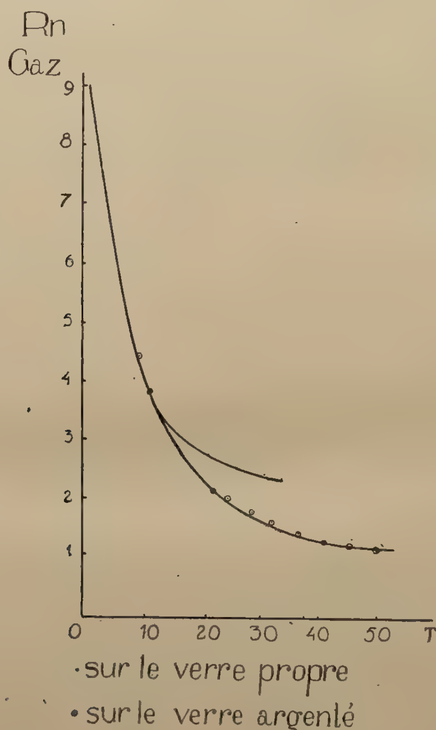


Fig. 3.

30 min., tandis que dans le cas du verre argenté le processus n'est pas terminé même au bout de 50 minutes. Cependant il serait difficile de considérer ces faits comme une preuve d'un effet sélectif de l'argent. Il convient de remarquer que la surface libre du dépôt d'argent est toujours plus ou moins rugueuse, sa superficie est donc plus grande que celle de la surface „géometrique". En outre, le dépôt n'est sûrement pas complètement continu; la lenteur du processus d'adsorption s'explique sans difficulté par la diffusion du radon le long des fissures séparant les microcristaux d'argent. En conséquence, j'attribue les différences observées

dans le cas de l'argent à des particularités de structure de l'adsorbant et j'admets que l'affinité d'adsorption est sensiblement la même dans les deux cas.

J'ai adopté une autre hypothèse qui me semble plus probable. Le dépôt de matières étrangères se formerait sur les atomes de radon déjà adsorbés en gênant ou en supprimant les échanges entre la couche adsorbée et la phase gazeuse. De cette manière les atomes adsorbés seraient en quelque sorte adsorbés définitivement et leur nombre irait en croissant jusqu'à ce que la condensation soit devenue complète. Il est facile de préciser cette hypothèse au point de vue quantitatif. Il existe une probabilité déterminée pour qu'un atome de radon soit recouvert d'une couche monoatomique des atomes étrangers avant qu'il ait eu le temps de quitter la surface. Cette probabilité depend bien entendu de la valeur de la vie moyenne. Soit $n\tau$ le nombre d'atomes étrangers tombant sur l'unité de surface pendant le temps τ. Le nombre moyen de ces atomes tombant sur une surface égale à la section σ d'un atome de radon est égal à $n\sigma\tau$. Dans les conditions usuelles de condensation n est de l'ordre de 10^{17}. D'autre part, on peut poser $\sigma = 10^{-15}$ et τ est égal, ainsi que nous l'avons vu, à $1,2 \cdot 10^{-3}$. On a donc $n\sigma\tau \sim 0,1$. Des considérations faciles permettent de calculer la probabilité W_i pour que i atomes viennent tomber sur l'atome de radon pendant le temps τ. On trouve

$$w_0 = e^{-n\sigma\tau} = e^{-0,1} \infty 0,9; \quad w_1 \infty 0,9 \cdot 0,1 = 0,09;$$
$$w_2 \infty 0,9 \cdot (0,1)^2/2 = 0,0045; \quad w_3 \infty 0,9 \cdot (0,1)^3/6 = 0,00015.$$

Admettons que l'adsorption d'un atome de radon devienne définitive s'il se recouvre de 3 atomes étrangers. On voit que pendant un temps τ ceci arrivera à la fraction $1,5 \cdot 10^{-4}$ du nombre des atomes présents sur le verre. Or conformément à notre théorie le nombre C_a d'atomes adsorbés par unité de surface est égal à 5 fois le nombre d'atomes dans l'unité de volume c. à-d. à $5\,C_g$. Si le volume est égal à 100 cm^3, on a donc $C_a = 0,05\,R$, R étant le nombre total d'atomes de radon. La quantité de radon fixée d'une manière définitive dans le temps τ est donc égale à $1,5 \cdot 10^{-4}$. $5 \cdot 10^{-2} R = 7,5 \cdot 10^{-6} R$, et la quantité fixée par seconde est égal à

$$\frac{7,5 \cdot 10^{-6}}{1,2 \cdot 10^{-3}} R \infty 6 \cdot 10^{-3} R.$$

On voit facilement que quelques minutes doivent suffir pour obtenir une condensation complète sur une surface de 1 cm^2 du radon occupant

un volume de 100 cm³. Notre hypothèse explique donc bien les rôles des impuretés dans la condensation du radon. Il est probable qu'elle puisse être appliquée aux divers phénomènes connus dans la technique du vide élevé. C'est ainsi qu'il est naturel d'expliquer par un mécanisme analogue l'action des „getters", substances dont on effectue la distillation pour améliorer l'état de vide d'un appareil tel qu'une lampe cathodique ou lampe à incandescence. A part l'effet chimique d'un „getter", il est possible que ses atomes, p. ex. les atomes de *Mg*, tombant sur une paroi de verre en „pluie" abondante recouvrent les molécules d'eau et de CO_2 adsorbés d'une couche continue qui ne les laissent plus s'échapper.

Laboratoire de Radiologie M. Kernbaum
de la Société Scientifique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 24 septembre 1934.

Danysz M. i Żyw M.

Un radioélément nouveau.

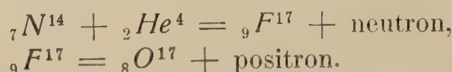
Nowy radjopierwiastek.

Streszczenie.

Badając doświadczalnie zjawisko wzbudzonej promieniotwórczości odkryte przez I. Curie i F. Joliot, stwierdziliśmy, że oprócz pierwiastków wymienionych przez tych autorów, wszystkie ciała bez wyjątku naświetlane promieniami α radonu w równowadze z jego produktami, zawartego w bardzo cienkiej rurce szklanej, uzyskują promieniotwórczość o charakterze emisji positronowej, zanikającą do połowy w 1,3 min. Efekt zachodzi wtedy tylko, gdy zasięg cząstek α jest większy od 45 mm, zależy w wysokim stopniu od wielkości tego zasięgu i może być wielokrotnie spotęgowany, jeżeli jako źródła promieni α używa się, zamiast rurki szklanej z radonem, drucika platynowego aktywowanego radonem i oddzielonego od naświetlonego preparatu blaszką z lakieru zaponowego równoważnej pod względem absorpcji 1 mm pwietrza.

W celu wyjaśnienia natury tego efektu wykonano doświadczenie a) w próżni, b) w wodorze, c) w tlenie i d) w azocie. W przypadkach a), b), c) efektu nie otrzymano; w przypadku d) efekt był znaczniejszy niż w powietrzu. Doświadczenie to dowodzi, że promieniotwórczość wzbudzona powstaje wskutek transmutacji azotu. Jądra azotu trafione cząstkami α uzyskują pęd, który przenosi je na ciało stałe dowolnej natury, umieszczone w pobliżu źródła promieni α. Potwierdzeniem tego przypuszczenia jest fakt, że azotek sodu NaN_3 naświetlany promieniami α zyskuje promieniotwórczość kilkakrotnie większą niż ciała nie zawierające azotu.

Prawdopodobny przebieg reakcji jest następujący:



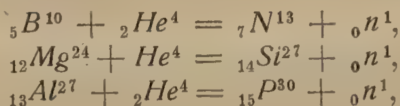
$$_7N^{14} + {}_2He^4 = {}_9F^{17} + \text{neutron},$$
$$_9F^{17} = {}_8O^{17} + \text{positron}.$$

Pracownia Radjologiczna im. M. Kernbauma Towarzystwa Naukowego Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 24 września 1934.

F. Joliot et I. Curie ont trouvé que le bore, l'aluminium et le magnésium bombardés par les rayons α du polonium se transforment en éléments radioactifs dont la désintégration est accompagnée de l'émission des positrons. Pour expliquer ces phénomènes, ces auteurs ont supposé que la particule α peut être absorbée par le noyau frappé qui émet alors un neutron.

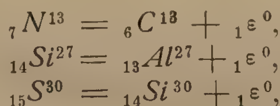
En conséquence, la réaction serait représentée par les formules suivantes:



$$_5B^{10} + {}_2He^4 = {}_7N^{13} + {}_0n^1,$$
$$_{12}Mg^{24} + He^4 = {}_{14}Si^{27} + {}_0n^1,$$
$$_{13}Al^{27} + {}_2He^4 = {}_{15}P^{30} + {}_0n^1,$$

(n — symbole du neutron).

Les isotopes de N, Si et P ainsi formes seraient instables et se transformeraient suivant les schémats suivants



$$_7N^{13} = {}_6C^{13} + {}_1\varepsilon^0,$$
$$_{14}Si^{27} = {}_{13}Al^{27} + {}_1\varepsilon^0,$$
$$_{15}S^{30} = {}_{14}Si^{30} + {}_1\varepsilon^0,$$

(ε — symbole du positron).

Les auteurs ont confirmé la justesse de cette hypothèse dans deux cas: ils ont démontré notamment par voie chimique que l'élément formé à partir du bore est un isotope de l'azote et l'élément formé à partir de l'aluminium est un isotope du phosphore qu'ils ont appelés respectivement radioazote et radiophosphore. F. Joliot et I. Curie ont étudié également d'autres éléments, mais n'ont pas observé d'effets analogues.

M. L. Wertenstein nous ayant proposé de nous occuper de l'étude du phénomène de radioactivité artificielle découvert par F. Joliot et I. Curie, nous nous sommes occupés en premier lieu du recul des atomes de radiophosphore et radiosilicium. Ces expériences seront décrites dans une autre publication.

Nous nous sommes servis comme source des rayons α des tubes remplis de radon à parois très minces dont l'épaisseur était de 9 à 12 μ. Les substances irradiées par les rayons α étaient ensuite étudiées au moyen d'un compteur Geiger-Müller completé par un amplificateur résistance-capacité et par un compteur téléphonique. Ce compteur avait la forme d'un cylindre de 12 mm de diamètre et de 30 mm de longueur; les parois étaient en laiton et avaient une épaisseur de 1 mm. Dans la surface latérale on a découpé une ouverture rectangulaire 5×20 mm couverte par une feuille d'*Al* de 0,01 mm d'épaisseur.

Au cours de ce travail nous avons constaté que de nombreux corps bombardés par les rayons α acquièrent une radioactivité éphemère. Il était remarquable que tous les corps étudiés par nous se comportaient d'une manière analogue; il présentaient tous un effet d'intensité analogue et la même période de décroissance, de l'ordre de 1 minute. A cause de ces particularités, ce phénomène ne pouvait pas être attribué à une infection due à l'un des produits du radon.

Le phénomène était de faible intensité. Avec les sources dont nous pouvions disposer on enregistrait dans le compteur au moment initial 50 impulsions par minute, tandis que le mouvement propre du compteur était de 15 impulsions par minute. Pour étudier systématiquement cet effet nous avons irradié des plaques de diverses substances en forme de rectangles, de 6×25 mm. L'exposition terminée, la substance était transportée aussi rapidement que possible et placée tout contre la fenêtre du compteur de manière à assurer l'utilisation de 50% de particules émises dans le compteur. L'exposition durait 5 minutes et les mesures pouvaient commencer 10 secondes après la fin de l'exposition.

Dans ces expériences nous avons établi que l'effet présenté par des éléments très différents, comme p. ex. le calcium et le plomb était identique. Pour déterminer avec précision dans différents cas la période de décroissance nous avons été obligés, à cause des fluctuations statistiques, d'effectuer quelques séries de mesures pour chaque élément et de prendre des moyennes.

Le caractère universel du phénomène indiquait nettement qu'il ne fallait pas chercher son explication dans l'objet irradié mais soit dans le source soit dans dans le milieu parcouru par le rayons α On pouvait imaginer par exemple que les rayons α transforment un des éléments du mi-

lieu traversé et que les noyaux ainsi transformés acquièrent une énergie suffisante pour se déposer sur le récepteur. Un tel milieu était constitué en premier lieu par le verre du tube. Pour éliminer le rôle du verre et aussi pour accroître le parcours effectif des rayons nous avons remplacé les tubes de verre remplis de radon par des fils de platine activés par le radon. Il convient de remarquer que le parcours des particules du *Ra C* qui étaient certainement les plus actives était notablement réduit par le verre dont l'épaisseur même dans les tubes les plus fins dont nous disposions était équivalente à 15—20 mm d'air. D'un autre côté, dans le cas

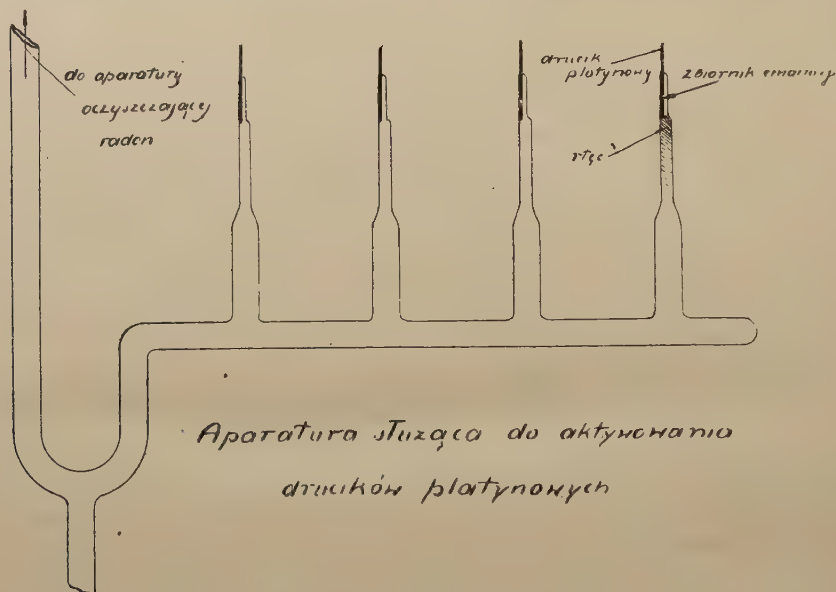
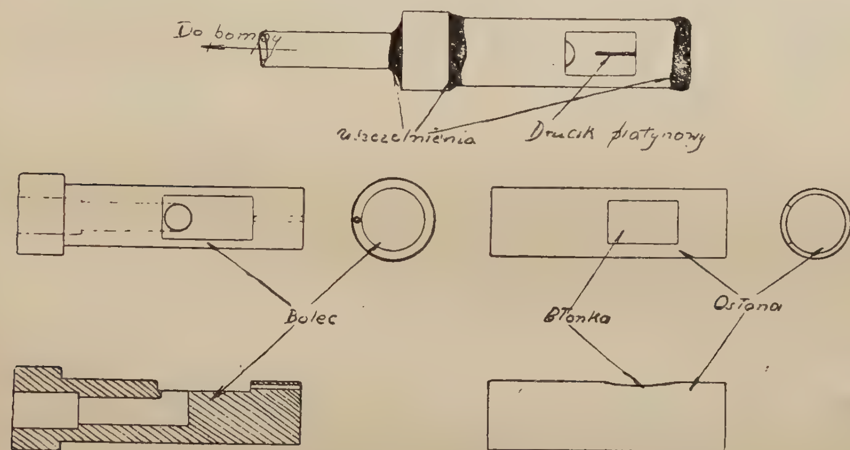


Fig. 1.

du dépôt actif cette réduction de parcours peut être amenée à une valeur négligeable si on emploie des membranes excessivement minces pour séparer la source du récepteur. On ne peut évidemment pas éviter l'emploi d'une telle membrane car autrement le récepteur pourrait être contaminé par une infection radioactive. Pour obtenir des sources aussi intenses que possible nous avons eu recours au procédé d'activation suivant. Des fils de platine demicylindriques étaient soudés dans des tubes de verre étroits de manière à ne laisser libre que l'espace du demicylindre correspondant (fig. 1). Ces tubes de verre constituaient le prolongement des tubes plus larges faisant partie de l'appareil contenant le radon purifié. Pour introduire le radon dans un des tubes on le condensait d'abord sur la partie élargie correspondante au moyen de l'air liquide; ensuite après l'évapo-

ration de l'air liquide on comprimait le radon dans l'extremité du tube au moyen du mercure dont le ménisque atteignait l'extremité libre du fil de platine. Dans le petit récipient de radon ainsi formé la surface plane du fil de cylindre constituait environ 40% de la surface totale en contact avec le radon. On pouvait donc espérer de réaliser un rendement d'activité voisin de 40%. En effet, nos sources avaient une activité initiale voisine de 8 millicuries lorsque la quantité de radon était égale à 20 millicuries. Après une activation de quelques heures on faisait passer le radon dans l'appareil principal au moyen du mercure, on détachait le



Przyrząd służący do umocowania drucików platynowych.

Fig. 2.

petit tube au chalumeau et on l'écrasait pour retirer le fil de platine. Le fil était ensuite monté dans une boîte métallique (fig. 2) munie d'une fenêtre recouverte par une membrane de „Zaponlack" dont l'épaisseur estimée au moyen des couleurs d'interférence était de l'ordre de 1500—3000 Å et par conséquent équivalente au point de vue de l'absorption à moins de 1 mm d'air. Nous avons établi directement par l'observation des scintillations que les particules α du *Ra C* émises par ces sources avaient un parcours de 65 mm au moins.

Les effets obtenus avec ces sources étaient de même nature que précédemment, mais ils étaient beaucoup plus intenses. L'activité des récepteurs activés par les fils était près de 10 fois plus grande que de ceux activés par les tubes de radon bien que ce derniers étaient équivalents à une quantité plus que double de radium. Dans le cas d'une source va-

lant 8 millicuries le nombre initial d'impulsions enregistrées dans le compteur mis en présence d'un récepteur activé était de 300 par minute. La courbe (fig. 3) représente la loi de décroissance de cette activité en échelle logarithmique. Le temps de diminution de moitié était de 1,3 min. et il était ainsi établi que le verre n'intervient pas comme cause de l'activation. Il ne restait que deux possibilités. L'activation pouvait être due soit à l'air, soit au dépôt radioactif lui-même. Pour décider entre ces hypothèses nous avons fait une série d'expositions dans un appareil qui pouvait être évacué et rempli de gaz différents. Nous avons effectué 4 séries d'expériences de cette nature. Dans la première l'exposition a été faite dans le vide.

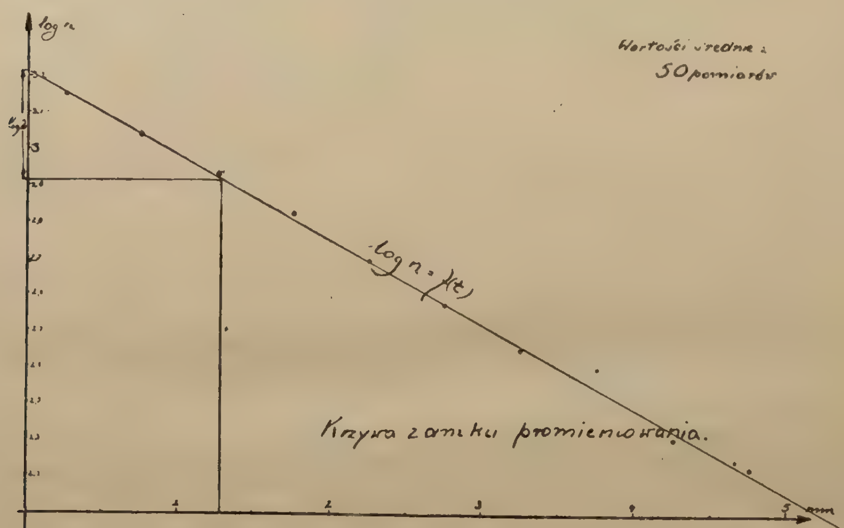


Fig. 3.

Dans les trois autres l'appareil a été rempli respectivement d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Les expériences n'ayant donné des résultats positifs que dans ce dernier cas et l'activation dans l'azote s'étant montré plus grande que dans l'air, nous avons conclu que nous avons eu affaire à une transmutation de l'azote.

Pour éclaircir la nature de cette transmutation nous avons étudié avec plus de détails l'activité communiquée à nos récepteurs. En premier lieu il était clair qu'elle était due à une matière radioactive, car on pouvait désactiver nos récepteurs complètement en les portant à température suffisamment élevée. Nous avons étudié ensuite le pouvoir pénétrant du rayonnement émis et avons trouvé qu'il n'était absorbé complétement que par un écran pesant 0.55 g/cm² ce qui constitue une preuve de son ca-

ractère électronique. Pour décider si les particules émises étaient des électrons ou des positrons nous avons fait des expériences dans le champ magnétique. A cet effet le compteur était placé avec son axe parallèle aux lignes de force d'un électroaimant (fig. 4) et le récepteur, auquel nous avons donné une forme de rectangle étroit, était disposé avec sa plus grande dimension parallèle au champ dans une telle position que les particules courbés par le champ dans un sens déterminé par la direction du champ devaient arriver à la fenêtre du compteur en grand excès par rapport à celles courbées dans le sens opposé. Des expériences préliminaires faites avec le *Ra E* ont montré que ce procédé primitif est toût-à-fait suffisant lorsqu'il s'agit de déterminer le sens de la charge des par-

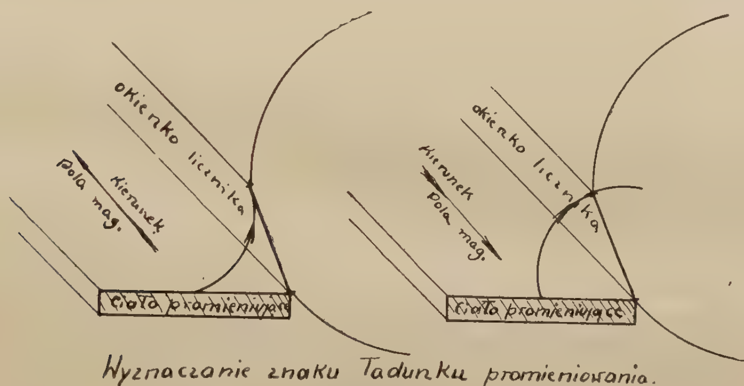
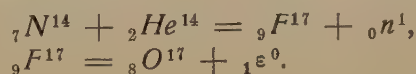


Fig. 4.

ticules, car avec le *Ra E* le compteur enregistrait un nombre d'impulsions considérablement plus grand lorsque le champ était dirigé de manière à favoriser l'arrivée des électrons négatifs. Dans les mêmes conditions nos récepteurs ne donnaient seusiblement rien dans le compteur et, par contre, donnaient des impulsions lorsque le courant a été inversé. Nous en concluons que l'activité résultant de la transmutation de l'azote est due à une émission des positrons. On a donc une analogie complète avec les effets découverts par F. Joliot et I. Curie et il y a lieu d'admettre pour la désintegration de l'azote les réactions suivantes.



$$_7N^{14} + {}_2He^{14} = {}_9F^{17} + {}_0n^1,$$
$$_9F^{17} = {}_8O^{17} + {}_1\varepsilon^0.$$

Par conséquent l'élément formé dans cette transmutation de l'azote serait un isotope de fluor — le radiofluor suivant la nomenclature pro-

posée par F. Joliot et I. Curie. Des expériences sont en cours pour mettre en évidence cette isotopie par voie chimique.

Nous avons cependant obtenu une preuve supplémentaire de la transmulation de l'azote en irradiant l'azoture de sodium (NaN_3), cette substance ayant donné un effet plusieurs fois plus intense que de récepteurs ne contenant pas d'azote. Cet excès s'explique par la formation d'un certain nombre de noyaux actifs dans la substance exposée, ces noyaux venant s'ajouter à ceux deposés par l'effet de recul.

Cela nous est un agréable devoir d'exprimer ici nos meilleurs remerciements à M. le Prof. L. Wertenstein pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de ce travail.

Laboratoire de Radiologie M. Kernbaum
de la Société Scientifique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 24 septembre 1934.

H. Herszfinkiel i A. Wroncberg.

Sur la radioactivité du samarium.

O promieniotwórczości samaru.

Streszczenie.

Zbadaliśmy promieniotwórczość samaru, posługując się metodą mierzenia prądu jonizacyjnego w komorze jonizacyjnej wielkich rozmiarów. Do doświadczenia użyliśmy czystego samaru *(Sm_2O_3)*, użyczonego nam przez prof. G. Urbaina, za co składamy mu na tem miejscu gorące podziękowanie. Substancja ta została osadzona na 2 płytkach cynkowych o rozmiarach 50 × 50 cm w postaci cienkiej warstwy, ważącej około 0,25 mg/cm². Promienie samaru przenikały do szczelnie zamkniętej komory jonizacyjnej o rozmiarach 50 × 50 × 8 cm poprzez zaklejone folją glinową otwory w dwóch największych ścianach komory. W celu wyznaczenia zasięgu promieni α mierzyliśmy zapomocą elektroskopu prąd jonizacyjny w zależności od odległości między płytami i komorą. Wyniki przedstawione są na krzywej 1; odcięte przedstawiają odległości powiększone o równoważnik powietrzny folij glinowych. Ekstrapolacja krzywej prowadzi do wniosku, że wielkość zasięgu jest zbliżona do 1.67 cm. G. Hevesy posługując się licznikiem Geigera-Müllera, znalazł $R = 1{,}1$ cm, M. Curie i F. Joliot znaleźli, że w komorze Wilsona najdłuższy zasięg wynosi 1,5 cm. Należy zaznaczyć, że w statystyce pomiarów indywidualnych zasięgi krótkie są z konieczności uprzywilejowane w stosunku do długich, zwłaszcza jeżeli warstwa substancji nie jest bardzo cienka. Za prawdziwą wartość należy w tych warunkach uważać największą wartość zaobserwowaną. Na tej podstawie sądzimy, że nasze wyniki są zgodne z wynikami otrzymanemi przez M. Curie i F. Joliota.

W celu skontrolowania metody i wycechowania przyrządu posługiwaliśmy się tlenkiem uranu *(U_3O_8)* złożonym na płycie cynkowej w posta-

ci warstwy o gęstości powierzchniowej 0,15 mg/cm². Krzywa rys. 2 przedstawia jak poprzednio prąd jonizacyjny w funkcji odległości efektywnej (t. j. po zastąpieniu grubości ekranów pochłaniających ich równoważnikiem powietrznym). Na krzywej widać wyraźnie oba zasięgi: *U I* oraz *U II*. Zasięg ekstrapolowany *U II* wynosi około 3,47 cm, zatem nieco więcej, niż wartość ogólnie przyjęta.

Porównaliśmy aktywność tlenku samaru z aktywnością tlenku uranu. Uwzględniając okoliczność, że uran zawiera dwa składniki wysyłające cząstki α, oraz że przeciętna liczba jonów wytwarzanych w naszej komorze przez te cząstki jest dwa razy większa od liczby jonów wytwarzanych przez cząstkę α samaru, znajdujemy, że 1 g *Sm* wysyła 78 cząstek α na sek., w dobrej zgodności z liczbą 75/sek. otrzymaną przez G. Hevesy'ego.

Wyrażamy szczere podziękowanie Panu Prof. Wertensteinowi za wskazówki w toku tej pracy.

Pracownia Radjologiczna im. Mirosława Kernbauma.

Rękopis otrzymany dn. 24 września 1934.

Le parcours des rayons α du *Sm* n'a été étudié jusqu'ici que par la méthode statistique, G. Hevesy[1]) a trouvé au moyen d'un compteur Geiger-Müller $R = 1{,}13$ cm, M. Curie et F. Joliot[2]) ont employé la chambre de Wilson et ont trouvé les parcours individuels suivants: 0.8, 0,16, 0,25, 1,0 et 1.5 cm avec une erreur probable de 2 mm.

Les difficultés que présente l'étude de la radioactivité du *Sm* résulte de la faiblesse des effets observés, G. Hevesy indique que 1 g de *Sm* émet 75 particules α par seconde. Il en résulte dans les méthodes statistiques la nécessité d'employer des couches épaisses et dans ces conditions les parcours réduits par l'absorption dans la source prédominent à tel point qu'il est facile de se tromper sur la grandeur du parcours maximum, surtout si le nombre d'observations individuelles n'est pas très élevé. D'autre part, si on emploie une couche très mince, la densité superficielle de la substance tombe au dessous de 1 mg; le nombre des particules α arrivant dans l'appareil de mesure (chambre, compteur) devient très petit, de l'ordre de 10 par minute ce qui diminue très sérieusement l'efficacité des méthodes statistiques.

---

1) Zeitschr. f. Phys., *83*, 43, 1933.
2) C. R., *198*, 360.

Pour ces raisons nous avons décidé d'employer la méthode de mesure directe du courant d'ionisation produit dans une chambre de grandes dimensions. Grace à l'obligeance de M. le Professeur G. Urbain[1]) nous avons disposé de 10 g de Sm_2O_3 très pur. Ce samarium a été traité chimiquement dans le but d'éliminer une partie au moins d'impuretés radioactives qui pouvaient y être présentes. Les opérations d'entraînement par précipitation du *PbS*, $BaSO_4$ et *Zr* ayant donné des produits dont l'activité était de l'ordre de quelques % de l'activité totale, nous avons conclu

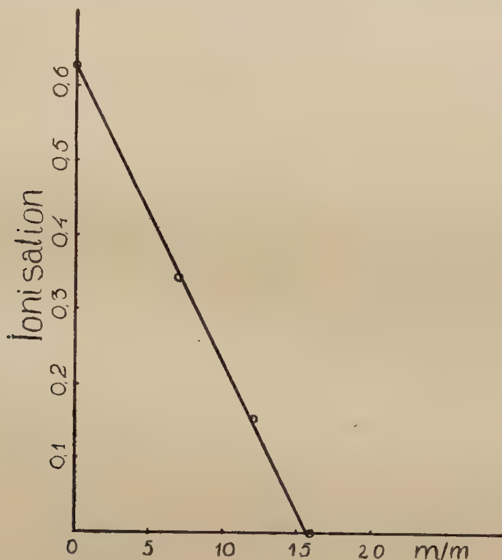


Fig. 1.

que le *Sm* dont nous disposions était suffisamment pur au point de vue radioactif pour qu'on puisse entreprendre une détermination du parcours.

La chambre d'ionisation utilisée était associée à un électroscope à feuille d'*Al* et était constituée par une boîte en zinc mesurant $50 \times 50 \times 8$ cm. Les parois de plus grandes dimensions étaient percées d'un grand nombre de trous circulaires de 3,5 cm de diamètre dont la surface totale était égale à 1000 cm², et qui étaient recouvertes par des feuilles d'*Al* pesant 0,09 mg/cm². Le courant d'ionisation spontané était de l'ordre de 1 div./2 min. ce qui correspondait à $6 \cdot 10^{-13}$ amp. c. à d. à la production d'environ 200 ions par cm³. Le Sm_2O_3 était déposé sur 2 pla-

[1]) Nous tenons à exprimer ici nos meilleurs remerciements à Monsieur G. Urbain. Dans les expériences préliminaires nous nous sommes servis d'une préparation de *Sm* obligeamment prétée par Mr. le Prof. Ziemecki. Nous lui adressons nos remerciements.

ques de Zn de 50×50 cm qu'on plaçait symétriquement en face des parois munies de fenêtres. Au moyen d'un dispositif convenable on pouvait faire varier la distance de ces plaques aux parois entre 1 mm et 25 mm. De cette manière, la réduction totale du parcours était égale—en dehors de la source — à 1,7 mm (0,7 mm = équivalent d'air des feuilles d'Al).

Pour réaliser le depôt de Sm de minceur convenable nous avons eu recours à la sédimentation fractionnée d'une suspension chloroformique de la poudre finement broyée.

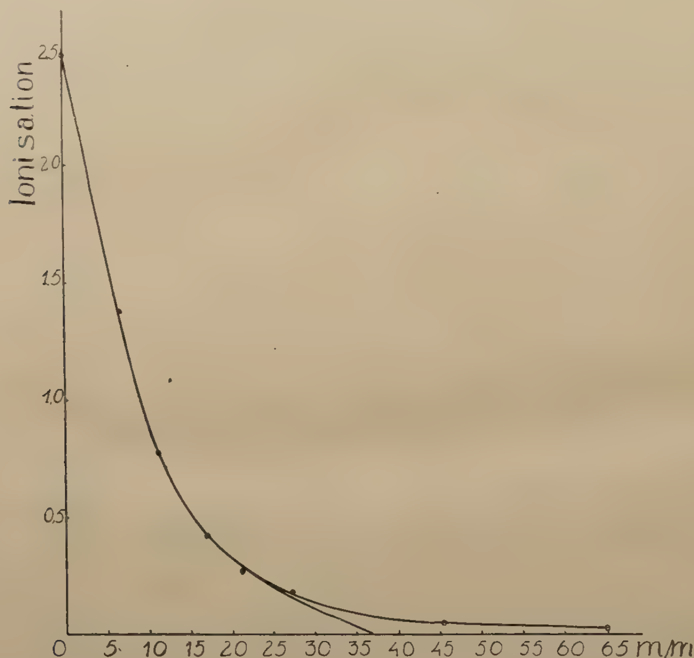


Fig. 2.

La densité du depôt finalement obtenu était voisine de 0,25 mg/cm², de sorte que la quantité totale d'oxyde employée était égale à 1 g environ.

Les résultats obtenus sont présentés sur la courbe, fig. 1; les abscisses représentent la distance maximum (exprimée en équivalent d'air) parcourue par les particules α entre la source et la chambre. On voit que le parcours extrapolé est égal à 1,67 cm, valeur légèrement supérieure à la plus grande valeur (1,5 cm) trouvée par MM. Curie et Joliot.

Pour étalonner l'appareil, nous avons étendu sur l'une des plaques 67 mg de U_3O_8 de manière analogue à celle décrite précédemment. La densité superficielle était égale a $^1/_7$ mg/cm². Pour accroître la distance effective

au delà de 25 mm, ce qui n'était pas possible avec notre dispositif, nous nous sommes servis de feuilles de papier pesant 1.8 mg/cm². dont l'équivalent d'air était de 17 mm. Sur la courbe obtenue on voit nettement les deux parcours de *U I* et de *U II*. Le parcours de *U II* extrapolé se trouve égal à 3.47 cm, valeur légèrement supérieure à celle trouvée par Lawrence[1]) et Rutherford[2]). Il se peut que dans les deux cas des traces d'impuretés radioactives sont responsables pour l'allongement apparent des parcours. Il semble probable d'après ces expériences que la valeur exacte du parcours de *Sm* est très rapprochée de 1,5 cm.

Il est à noter que cette valeur concorde mieux avec les données de masse que la valeur trouvée par G. Hevesy. La perte de masse dans la desintegration ${}_{62}Sm^{148}={}_{60}Nd^{144}+{}_{2}He^{4}$ est égale, d'après M. Curie et F. Joliot à 0.003 ce qui correspond pour les rayons α à l'énergie égale à $2{,}7 \cdot 10^{6}$ el-volts. On déduit 1.7 cm. pour le parcours de rayons α.

Nous avons comparé l'activité du *Sm* à celle de l'*U* et avons trouvé qu'à quantité de substance égale le courant d'ionisation dû à *Sm* (élément) est 600 fois plus petit que le courant d'ionisation dû à l'*U*. En tenant compte du fait que le nombre d'ions par 2 particules *moyennes* de *U I* et de *U II* est dans nos conditions expérimentales 4 fois plus grand que celui produit par une particule α de *Sm* et en adoptant $2.37 \cdot 10^{4}$ sec pour le nombre de particules α émises par 1 g de *U I — II*, nous concluons que 1 g de *Sm* émet 78 particules/sec. en bon accord avec le nombre 75 sec trouvé par G. Hevesy.

Nous tenons à remercier M. L. Wertenstein pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Laboratoire de Radiologie de la Société Scientifique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 24 septembre 1934.

———

1) Phil. Mag. *5*, 1027, 1928.
2) Phil. Mag. (7) *4*, 580, 1927.

M. Żyw.

Radioactivité provoquée du potassium.

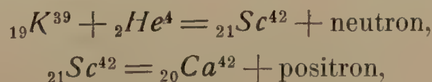
Wzbudzona promieniotwórczość potasu.

S t r e s z c z e n i e.

Stwierdziłem, że chlorek potasu, bombardowany promieniami α *RaC'*, posiadającemi zasięg skuteczny 55 mm, uzyskuje promieniotwórczość większą od naturalnej. Tę dodatkową promieniotwórczość należy przypisać potasowi; w istocie chlorek sodu, naświetlany w tych samych warunkach, nie wykazuje żadnego analogicznego efektu. W celu dokładnego zbadania wzbudzonej promieniotwórczości potasu, wszystkie pomiary liczby cząstek zapomocą licznika G e i g e r a - M ü l l e r a wykonywałem w ten sposób, że liczyłem naprzemian impulsy pochodzące od próbki naświetlanej i takiej samej nienaświetlanej i obliczałem różnicę obu liczb.

Chlorek potasu naświetlany w ciągu 12 godzin promieniami α 30 millicuries radonu zyskuje aktywność, która w chwili początkowej wytwarza 40 impulsy na minutę, gdy tymczasem próbka nienaświetlana daje w tych samych warunkch 17 impulsów na minutę. Promieniotwórczość wzbudzona zanika do połowy w 3 godziny. Promieniowanie wzbudzone polega na emisji positronów i zostaje całkowicie pochłonięte w warstwie ołowiu, które waży 0,27 g/cm². Emisji positronów nie obserwuje się, jeżeli zasięg promieni α jest mniejszy od 45 mm.

Prawdopodobny przebieg reakcji jest następujący:



$$_{19}K^{39} + {}_2He^4 = {}_{21}Sc^{42} + \text{neutron},$$
$$_{21}Sc^{42} = {}_{20}Ca^{42} + \text{positron},$$

lub analogiczny przebieg w przypadku izotopu K^{41}.

W celu sprawdzenia powyższego przypuszczenia próbowałem wspólnie z p. A. W r o n ć b e r g i e m oddzielić domniemany izotop skandu.

Naświetlony chlorek potasu został rozpuszczony w wodzie słabo zakwaszonej kwasem solnym. Do roztworu dodano kilka miligramów chlorku skandu, który następnie strącono amonjakiem. Strąt wykazywał aktywność tego samego charakteru co aktywowany chlorek potasu, co dowodzi słuszności wymienionej hipotezy.

Pracownia Radjologiczna Tow. Naukowego Warszawskiego.

Rękopis otrzymano dn. 24 września 1934.

En poursuivant l'étude du phénomène de radioactivité provoquée sous l'action des rayons α, découvert par I. Curie et F. Joliot, j'ai étudié à ce point de vue le potassium, élément qui m'a paru particulièrement intéressant à cause de sa radioactivité naturelle se manifestant dans l'émission des rayons β. J'ai trouvé que le potassium bombardé pendant plusieurs heures par les particules α présente une radioactivité plus grande que le potassium ordinaire.

Je me suis servi, comme source des rayons α, du radon et de ses produits. Les expériences préliminaires ayant établi qu'une exposition prolongée était nécessaire pour obtenir la saturation de l'effet, j'ai dû renoncer à l'emploi des fils activés et me suis servi des tubes de verre remplis d'environ 30 millicuries de radon en équilibre avec le *Ra A, B* et *C*. Les parois de ces tubes avaient une épaisseur de 15 μ, le parcours disponible des rayons α du *Ra C* était donc égal à 55 mm.

Pour étudier la radioactivité du potassium je me suis servi d'un compteur de Geiger-Müller muni d'un amplificateur à deux lampes. et d'un compteur téléphonique. Le compteur Geiger-Müller était constitué par un tube de laiton dont la section axiale avait une surface de 3 cm² et qui possédait une fenêtre rectangulaire $3 \times 0{,}6$ cm recouverte par une feuille d'*Al* de 15 μ d'épaisseur. Le mouvement spontané du compteur était de 5 impulsions par minute. Pour déterminer avec précision la radioactivité provoquée par les rayons α, je me suis servi de deux plaquettes identiques de *KCl*, dont l'une était soumise aux rayonnement α pendant 12 heures. Quand cette plaquette était placée sur la fenêtre du compteur, l'appareil enregistrait un effet initial de 200 impulsions en 5 minutes, tandis que la plaquette non irradiée ne donnait que 85 impulsions en 5 minutes. Il en résulte que la différence de ces deux nombres c'e.-à-d. 115 en 5 minutes était due à l'activité provoquée. En tenant compte des

angles solides et de la quantité de radon utilisés j'ai calculé que le rendement était de l'ordre de 10^{-8}. Afin de vérifier que l'effet était bien dû au potassium, j'ai irradié dans les mêmes conditions le chlorure de sodium qui n'a présenté aucun effet. Avec mon appareil il n'était pas possible de déceler l'effet de période très courte découvert par Frisch. J'ai trouvé que le rendement diminuait lorsqu'on réduisait le parcours des rayons α. Les particules α dont le parcours est inférieur à 45 mm ne produisaient aucun effet. Pour déterminer la période de décroissance de l'activité provoquée dans le potassium j'ai fait une série des mesures croisées avec la plaquette irradiée et la plaquette témoin en prenant la différence du

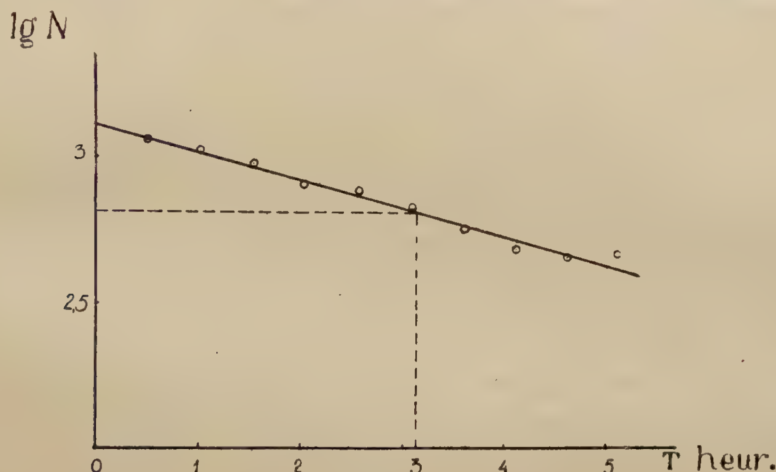


Fig. 1.

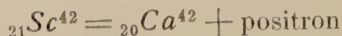
nombre des impulsions enregistrées en 5 minutes dans les deux cas. J'ai trouvé que le temps de diminution de moitié était égal à 3 heures (fig. 1). C'est la période la plus longue parmi celles trouvées jusqu'ici pour l'effet Joliot-Curie. J'ai étudié également par la méthode des différences l'absorption du rayonnement provoqué en disposant entre la plaquette et le compteur des écrans d'épaisseur variable. J'ai trouvé que ce rayonnement était complètement absorbé par un écran de *Pb* pesant 0.27 g/cm² ce qui correspond pour un rayonnement de nature électronique à une énerdie de 700000 volt-électrons.

Pour étudier le signe de la charge des particules constituant ce rayonnement j'ai disposé la plaquette de *KCl* dans le champ magnétique d'un électroaimant de manière indiquée dans la fig. 4 du mémoire de M. Danysz et M. Żyw [1]). Cette expérience a montré qu'on avait affai-

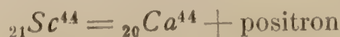
[1]) Ce volume, p. 485.

re à des positrons. Il y avait donc lieu de supposer que les réactions nucléaires étaient analogues à celles présentées par le bore, l'azote, l'aluminium et le phosphore. Ces réactions sont probablement les suivantes:

1) 
$${}_{19}K^{39} + {}_{2}He^{4} = {}_{21}Sc^{42} + \text{neutron}$$


$${}_{21}Sc^{42} = {}_{20}Ca^{42} + \text{positron}$$

ou 2) 
$${}_{19}K^{41} + {}_{2}He^{4} = {}_{21}Sc^{44} + \text{neutron}$$


$${}_{21}Sc^{44} = {}_{20}Ca^{44} + \text{positron}$$

L'hypothèse (1) semble plus probable que l'hypothèse (2) à cause de l'abondance plus grande du potassium 39.

L'existence de l'isotope instable du scandium a été prouvée, par voie chimique. Dans ces expériences j'ai été aidé par M. A. Wroneberg à qui je tiens à exprimer mes remerciements. Le chlorure de potassium fut dissout dans l'eau acidulée de HCl. On a ajouté à la solution quelques milligrammes de $ScCl_3$ qu'on a précipité ensuite par l'ammoniaque. Le précipité présentait une activité de caractère identique à celui de la radioactivité provoquée dans le potassium.

Cela m'est un agréable devoir d'exprimer ma vive reconnaissance à M. le prof. L. Wertenstein pour le bienveillant intérêt qu'il m'a témoigné au cours de ces recherches.

Laboratoire de Radiologie de la Société Scientifique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 20 septembre 1934.

H. Herszfinkiel i I. Herszaft.

O możliwości positronowej przemiany *Ra C.*

Sur la possibilité d'une émission des positrons par le Ra C.

Résumé.

Les auteurs ont cherché, avec un résultat négatif, si la désintégration du *Ra C*, accompagnée, comme on le sait, d'une bifurcation, ne donne pas lieu à la formation, en plus des produits connus (*Ra C'* et *Ra C''*), d'un isotope radioactif de *Ra B*. Une telle possibilité signifierait que la désintégration d'une fraction des atomes de *Ra C* est accompagnée de l'émision des positrons dont l'existence dans le rayonnement des produits du radon a été signalée par Skobeltzyn.

Laboratoire de Radiologie de la Societé Scientifique de Varsovie.

Manuscrit reçu le 24 septembre 1934.

Odkrycie positronów nasuwa w dość naturalny sposób przypuszczenie, że źródłem ich mogą być przemiany promieniotwórcze. Myśl tę zdawała się potwierdzać doświadczalnie praca Skobielcyna (Skobeltzyna), który stwierdził, że produkty rozpadu radonu są dość obfitem źródłem positronów. Jakkolwiek późniejsze badania Skobielcyna wykazały, że emisja positronów jest zjawiskiem wtórnem [2], niemniej sprawa istnienia pierwotnego promieniowania positronowego pozostaje otwarta. Zagadnienie to można traktować bądź drogą analizy promieniowania, bądź metodą radjochemiczną. W pracy niniejszej obraliśmy tę drugą metodę.

Wyobraźmy sobie, że jakiś radjopierwiastek ulegający przemianie β wysyła również w niewielkiej liczbie positrony pochodzenia jądrowego.

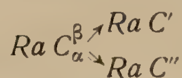
---

[1] Nature, *133*, 565, 1934.

[2] Nature, *133*, 646, 1934, por. równ. Alichanow i Kosadaew, Zeitschr f. Phys. *90*, 249, 1934.

że innemi słowy drobny ułamek liczby jego atomów ulega przemianie positronowej. Skutkiem tej przemiany musi być zmniejszenie liczby atomowej o jedność. Należy się spodziewać, że powstający w ten sposób pierwiastek byłby promieniotwórczy i charakteryzowałby się okresem rozpadu połowicznego, różnym od okresów innych radjopierwiastków. Byłoby to zatem typowe rozgałęzienie promieniotwórcze.

Wychodząc z założenia, że występowanie rozgałęzień nieznanego charakteru jest najbardziej prawdopodobne w tych miejscach szeregów promieniotwórczych, w których rozgałęzienie zachodzi z pewnością, zwróciliśmy uwagę na *Ra C*, jako na ciało, które mogłoby być źródłem jądrowej emisji positronowej. Jak wiadomo, *Ra C* rozpada się według schematu.



Gdyby *Ra C*, oprócz elektronów i cząstek α, wysyłał również positrony, produktem tej nowej przemiany byłby pierwiastek o liczbie atomowej o 1 mniejszej od liczby atomowej *Ra C*, a zatem izotop *Ra B* i ołowiu. Gdyby tak było i gdyby ten pierwiastek był promieniotwórczy, wówczas istniałaby możność stwierdzenia jego istnienia przez oddzielenie od czystego *Ra C* zawartego w nim ewentualnie izotopu ołowiu, posiadającego okres rozpadu różny od okresu *Ra B*. Ponieważ należało się spodziewać, że pierwiastek ten, o ile wogóle istnieje, może tworzyć się tylko w bardzo małej ilości i ponieważ *Ra C* zwykle zawiera małe domieszki, przeto główna trudność polegała na otrzymaniu *Ra C* w stanie możliwie najczystszym.

Ra C otrzymywaliśmy metodą v o n L e r c h a przez elektrolityczne osadzenie *Ra C* na blaszce niklowej. Następnie rozpuszczaliśmy powierzchnię niklu i przez strącenie domieszki *Ra B* z osadem $Ba\,SO_4$ i ponowne osadzenie otrzymaliśmy *Ra C* bardzo czysty. Po kilku minutach rozpuszczaliśmy powierzchnię niklu i wraz z osadem $BaSO_4$ osadzaliśmy domniemany izotop *Ra B*. Osad był jednak bardzo słabo aktywny; okres zaniku nie różnił się wcale od zwykłego *Ra B* z czego wnosimy, iż osad nie zawierał poszukiwanego pierwiastka.

Ponieważ ilość osadzonego w ten sposób *Ra B* wynosiła tylko 10^{-5} ilości *Ra C*, przeto o ile *Ra C* ulega przemianie positronowej, to ilość atomów ulegająca tej przemianie, musi być rzędu wielkości znacznie mniejszej niż 10^{-5}.

Podobne próby zamierzamy wykonać w przypadku *Th C*.

Warszawa, Pracownia Radjologiczna.

Rękopis otrzymany dn. 24 września 1934.

W. Kessel.

Sur le rôle de l'absorption de la raie excitatrice dans les spectres de résonance. II.

O roli pochłaniania prążka wzbudzającego w widmach rezonansowych. II.

Streszczenie.

Jak wiadomo, badania nad widmami rezonansowemi pary jodu, wykonane przy pomocy przyrządów o wielkiej sile rozdzielczej, wykazały, że wszystkie wyrazy serji rezonansowej posiadają jednakową budowę, składając się z mniej więcej równooddalonych od siebie dwójek [1]). Analogiczne badania, przeprowadzone nad parami Te_2, Se_2, S_2 i t. d., doprowadziły do wyników pozornie odmiennych. Poszczególne wyrazy w serjach tych pierwiastków miały budowę niekiedy nawet bardzo złożoną [2]), [3]), [4]). Jod stanowiłby raczej przypadek wyjątkowy.

Wśród prążków składających się na owe multiplety, można było niekiedy wskazać dwa o natężeniu przeważającem. W pewnych innych przypadkach udało się rozłożyć multiplety na szereg częstokroć zachodzących na siebie dwójek. Wynikałoby stąd, że obserwowana serja jest w istocie rzeczy zbiorem sąsiadujących seryj elementarnych. Warunki wzbudzenia byłyby więc tego rodzaju, że jednocześnie wzbudzanoby kilka seryj.

Z pośród najrozmaitszych przypuszczalnych czynników, któreby mogły być przyczyną tego zjawiska, wymienić należy przedewszystkiem złożoną budowę nadsubtelną prążka wzbudzającego. Oddawna wiadomo, że prążki, emitowane przez atomy, składają się najczęściej ze znacznej ilości bardzo do siebie zbliżonych składowych. Z drugiej strony, w pasmach absorbcyjnych znajdujemy prążki niezmiernie zagęszczone. Jedne i drugie prążki mogą się wzajemnie nakrywać; wobec tego para naświetlona przez źródło emitujące dany prążek, może we fluorescencji wysyłać kilka seryj rezonansowych.

W związku z budową nadsubtelną prążków wzbudzających promieniowanie rezonansowe, idąc za wskazówkami prof. d-ra St. Pieńkowskiego, podjąłem badania nad ewentualną rolą pochłaniania poszczególnych składowych prążka wzbudzającego.

Metoda doświadczalna była następująca. Światło z lampy Heraeusa zostało przepuszczone przez rurę absorbcyjną, o długości 60 cm, zawierającą parę telluru, i następnie badane przy pomocy szklanej płytki Lummera-Gehrkego. W trakcie pracy okazało się jednak, że zarówno lampa, jak płytka nadawały się do tego celu jedynie w małym stopniu. Dlatego też właściwe badania w tym kierunku rozpoczęto dopiero po kilku latach z urządzeniem znacznie ulepszonem. Pierwsze wyniki zostały ogłoszone w notatce wstępnej [5]).

W dalszym ciągu wprowadzono zmiany, mające na celu zapewnienie stałości temperatury używanego później interferometru Gehrke-Lau. W tym celu przeniesiono całe urządzenie do podziemia o stałej temperaturze, znajdującego się na głębokości 5 metrów. Natężenie prądu w lampie rtęciowej, chłodzonej stale przepływającym strumieniem zimnej wody, doprowadzono zaledwie do 5 amperów, aby uniknąć rozszerzenia prążków.

Doświadczenia przeprowadzone w tych warunkach wykazały pewną rozbieżność z wynikami, ogłoszonemi poprzednio. Okazało się mianowicie, że w parze jodu ze składowych prążka $\lambda = 5461$ Å *Hg I* lampy mało obciążonej jest pochłaniana tylko składowa $\Delta\nu = 0$. Pozostałe, o których pochłanianiu wspomniałem w swej notatce poprzedniej, były pochłaniane częściowo wskutek rozszerzenia prążków lampy zbyt silnie obciążonej. Ostatni wynik jest w zgodzie z wynikami Agarbiceanu i Mrozowskiego, którzy również pracują nad tem zagadnieniem.

Prace nad tellurem potwierdziły wyniki poprzednio otrzymane. Badano absorbcję prążków trójki widzialnej *Hg I*, wzbudzających trzy badane serje rezonansowe pary telluru. Jak widać z załączonych odbitek fotograficznych zrobionych z oryginalnych klisz, różne składowe są pochłaniane w różnym stosunku. Fig. 2 przedstawia reprodukcję prążka $\lambda = 5461$ Å. Fig. 3 odnosi się do prążka $\lambda = 4358{,}5$ Å, fig. 4 do prążka $\lambda = 4047$ Å, który fotografowano jednocześnie z dość blizko sąsiadującym prążkiem $\lambda = 4078$ Å. Jak łatwo zauważyć, tem ostatni prążek jest również pochłaniany.

Zauważyć również należy, że para pochłaniająca była zawsze ogrzewana poniżej temperatury najwyższego natężenia serji.

Jeżeli przyjmiemy, że każda składowa pochłonięta wzbudza jedną serję elementarną, należałoby się spodziewać, że przez naświetlenie pary
rozbieżność z wynikami, zgłoszonemi poprzednio. Okazało się mianowi-

zostanie wzbudzone tyle seryj, ile składowych zostało pochłoniętych. Wynikałoby stąd, że jest rzeczą niemożliwą wzbudzenie serji dubletów w parze telluru.

Oprócz tego może wchodzić w grę jeszcze jedna okoliczność. Mianowicie możnaby mieć pewne obawy, że w warunkach, w jakich badano serje rezonansowe pary telluru, prążek wzbudzający był silnie rozszerzony. Analogiczny wypadek miał miejsce przy pierwszych badaniach Wooda nad serjami rezonansowemi pary jodu. Należy zwrócić uwagę, że badania nad serjami rezonansowemi par Te_2, Se_2, S_2 i t. d. były wykonane w ten sposób, że lampę wzbudzającą umieszczano w piecu, w którym znajdowało się naczyńko z parą badaną. Lampa była więc gorąca. Ponieważ jednak pracowała ona pod stałem działaniem pomp, panowało w niej niskie ciśnienie. Jak łatwo zauważyć na fig. 5, żadna ze składowych prążka $\lambda = 5461$ Å nie jest rozszerzona w sposób widoczny. Komplikacja, którąby z tego powodu mogła powstać, byłaby znikomo mała.

Natomiast można przypuszczać, że rozszerzenie prążków absorbcyjnych wskutek zderzeń z cząsteczkami gazów obcych może zachodzić w parze telluru, która, jak wiadomo, jest mieszaniną cząsteczek o różnej ilości atomów. Zjawisko to odgrywa w przypadku pary jodu czystego rolę znikomą. Natomiast, jak to wynika z pracy W. Opęchowskiego[6]), domieszki, argonu i azotu w znacznym stopniu powodują rozszerzenie się prążków absorbcyjnych. W przypadku telluru cząsteczki o innych ilościach atomów mogą odegrać rolę cząsteczek gazów obcych.

W pracy niniejszej zestawiono okoliczności towarzyszące absorbcji prążka wzbudzającego w przypadku dwóch pierwiastków: jodu i telluru, których widma rezonansowe są znane. Dwa te pierwiastki dają odrębne widma rezonansowe: jod daje serje dwójek, tellur daje serje multipletów. Równolegle z tem w jodzie zaobserwowano pochłanianie jednej tylko składowej prążka wzbudzającego, w tellurze zaś pochłanianie złożone.

Panu Prof. D-rowi St. Pieńkowskiemu składam serdeczne podziękowanie za wskazanie mi tematu oraz za liczne rady i wskazówki, jakich mi nie szczędził przy pracy.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 24 września 1934.

L'examen du spectre de résonance dans la vapeur d'iode, effectué à l'aide d'un appareil à forte dispersion, a demontré que tous les termes de la série de résonance ont une structure de doublets presque équidistants [1]). Pour les autres vapeurs: Te_2, Se_2, S_2 etc. on a trouvé une structure des termes fort complexe [2]), [3]), [4]). L'iode présenterait alors un cas particulier.

Dans ces termes complexes on a pu trouver parfois deux raies d'une intensité prédominante formant une série de doublets. Dans quelques autres cas on a pu ranger les raies composant les termes en groupes de doublets. Il est évident qu'une telle série est vraiment composée d'un certain nombre de séries élémentaires. On n'observe alors dans les conditions d'expérience qu'un groupe de séries.

Parmi les différents facteurs susceptibles d'être la cause de cette multiplicité dans les séries, il faut mentionner en premier lieu la complexité de la raie excitatrice. On sait que les raies émises par les atomes ne sont ordinairement pas simples mais possèdent plusieurs composantes très rapprochées.

D'autre part, dans les bandes d'absorption nous trouvons des raies très serrées. Elles peuvent couvrir quelques unes des composantes de la structure hyperfine et non toute la raie avec toutes ses composantes.

En relation avec cette structure hyperfine de raies M. le prof. Pieńkowski m'a suggeré, en 1927, l'idée d'étudier avec les méthodes permettant d'observer la structure hyperfine, le rôle éventuel de l'absorption de certaines composantes. Sur le conseil du Prof. Pieńkowski, j'ai laissé passer la lumière émise par une lampe à mercure de Heraeus, à travers une couche absorbante d'une épaisseur de 60 cm de la vapeur de tellure. La lumière qui traversait cette couche était examinée à l'aide d'une plaque de Lummer-Gehrke en verre. Mais il s'est avéré que tout l'appareil était peu adapté à cet usage. Quelques années après j'ai repris le travail en question. Le principe du dispositif expérimental restait le même. Les détails et les premiers résultats ont été décrits dans ma note préliminaire [5]).

En reprenant et continuant mes recherches j'ai amélioré la méthode. Afin d'assurer la constance de la température de l'interféromètre de Gehrke-Lau, je l'ai placé dans une chambre à constante température située à une profondeur de 5 mètres. Pour éviter l'élargissement des raies examinées, j'ai chargé la lampe de 5 ampères seulement. Il était nécessaire de diminuer l'intensité du courant parce qu'une étude spéciale a démontré que les composantes émises par cette lampe trop alimentée s'élargissent légèrement et peuvent être absorbées dans un rapport appréciable.

En reprenant dans ces conditions mes études je me suis aperçu que la composante 0 seule était absorbée. La fig. 1 représente les microphotogrammes de la raie verte du mercure, sans absorption à gauche, avec absorption à droite.

Le résultat que j'avais obtenu antérieurement peut s'expliquer aisément. La lampe était trop chargée (20 Amp.) et quelques composantes de la raie avaient été légèrement absorbées. Ce resultat s'accorde avec les recherches de Agarbiceanu et de S. Mrozowski.

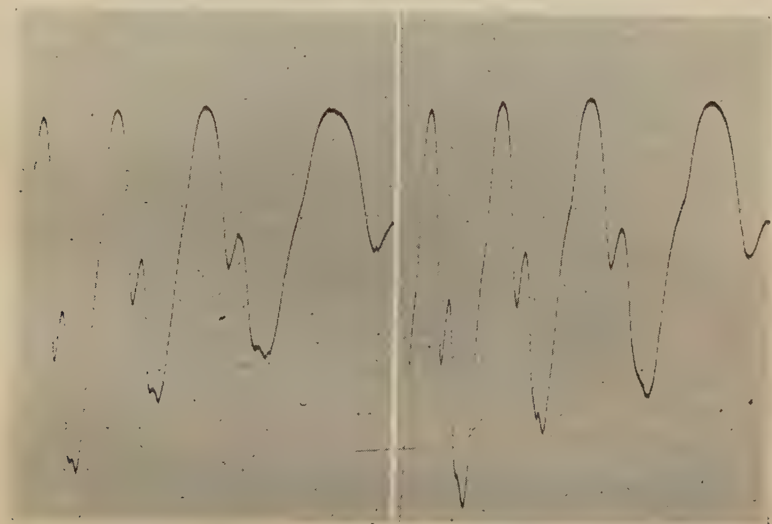


Fig. 1.

Les recherches reprises pour le cas de tellure ont confirmé les résultats antérieurs. On a examiné les raies $\lambda_1 = 5461$ Å, $\lambda_2 = 4358{,}5$ Å, $\lambda_3 = 4047$ Å Dans tous ces cas les diverses composantes ont été absorbées à des degrés variés.

La fig. 2 représente la photographie des composantes de la raie verte du *Hg* à gauche sans absorption. à droite avec absorption. La fig. 3 représente la même chose pour le cas de la raie $\lambda = 4358{,}5$ Å, la fig. 4 — pour les raies 4078 Å et 4047 Å.

Il faut remarquer que la vapeur absorbante n'a jamais été portée à la température optimale d'excitation de la série. On sait que la température d'intensité maximum de la série 5461 Å est 750° *C;* j'ai observé l'absorption à la température de 650° *C* environ. La température correspondante des séries 4358,5 et 4047 est 600° *C*. J'ai observé l'absorption à une température ne dépassant pas 500° *C*.

En admettant que chaque composante excite une série élémentaire il fallait s'attendre à ce qu'il y eut autant de séries rapprochées que de composantes absorbées. Il est donc impossible d'exciter une série de doublets dans le tellure.

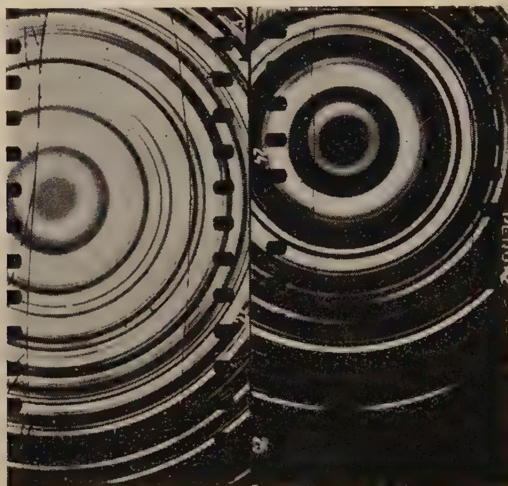


Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.

Mais une autre complication peut jouer un rôle quand les diverses composantes de la raie excitatrice sont élargies. Dans ce cas, la largeur de la raie excitatrice en fonction de la température de la lampe a été étudiée par W o o d. La raie verte du mercure émise par une lampe refroidie recouvre alors une seule raie d'absorption. Au contraire, la même lampe alimentée par un courant de 15 Amp.. par conséquent chaude, travaillait sous une pression élevée de la vapeur de mercure. La même raie verte couvrait alors sept raies d'absorption. Dans le premier cas, on a observé une série de doublets, dans l'autre celle de multiplets.

On sait que l'excitation des séries de résonance de Te_2, S_2 pouvait être faite à l'aide d'une lampe se trouvant dans le même four électrique que l'ampoule contenant l'élément étudié. La lampe était chaude. Mais cette lampe, se trouvant sous l'action des pompes à vide, travaillait sous une basse pression de la vapeur du mercure.

Pour examiner si les raies de la lampe placée dans un four s'élargissent, on a photographié la raie $\lambda = 5461$ Å à l'aide de l'interféromètre de G e h r k e - L a u. La température du four était portée jusqu'à $900^0 C$ (fig. 5). On a observé un élargissement à peine perceptible. Il est douteux que cette cause augmente la complexité du spectre de résonance d'une façon considérable.

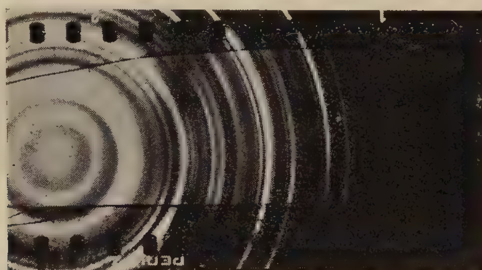


Fig. 5.

Il ne serait pas inutile de noter que, dans certains cas, l'élargissement des raies d'absorption peut intervenir. On sait en effet que l'addition d'un gaz étranger à une vapeur diatomique élargit les raies de cette dernière. Ce cas a été étudié avec soin par W. O p ę c h o w s k i[6]). Or dans les vapeurs de sélénium, de tellure, de soufre etc., aux molécules diatomiques sont mêlées les molécules à atomicité plus élevée. Ces dernières peuvent jouer le rôle des molécules du gaz étranger et élargir les raies d'absorption.

S o m m a i r e.

Dans la présente étude on a discuté l'absorption de la raie excitatrice dans le cas de deux éléments: iode et tellure; les spectres de résonance de ceux-ci sont très connus. Ces deux éléments produisent des spectres de résonance différents. Dans le cas d'iode nous observons des doublets. Dans le cas de tellure on trouve de multiplets. Parallèlement, dans le cas d'iode on a observé une absorption simple. Dans le cas de tellure on a relevé une absorption multiple.

Je tiens à exprimer à M. le prof. St. Pieńkowski, Directeur de l'Institut de Physique Experimentale de l'Universite de Varsovie, ma profonde reconnaissance pour ses discussions et conseils les plus éclairés.

BIBLIOGRAPHIE.

1. R. W. Wood. Resonance spectra of iodine. Phil. Mag. *35*, 236, et 252, 1918.

2. W. Kessel. Sur la complexité des termes de résonance des vapeurs de tellure. C. R., *189*, 94, 1929. C. R. Soc. Pol. de Physique V. IV. 178, 1929.

3. P. Swings. C. R., *189*, 982, 1929; *190*, 965, 1930; *190*, 1010, 1930.

4. P. Swings. Sur le spectre de résonance de molécules diatomiques de soufre. Bruxelles 1931.

5. W. Kessel. Sur le rôle de l'absorption de la raie excitatrice dans le spectre de résonance. Acta Physica Polonica, *II*, 91, 1932.

6. W. Opęchowski, ce volume, p. 307.

Institut de Physique Experimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 24. septembre 1934.

W. Kessel.

Sur la question de la structure hyperfine des bandes.

O nadsubtelnej budowie pasm.

Streszczenie.

Cząsteczki dwuatomowe różnych pierwiastków były już od dość dawna badane metodami spektroskopowemi. Jak wiadomo, cząsteczki te zarówno w emisji, jak i absorbcji dają widmo pasmowe. Teorja tych widm zakłada, że energja, odpowiadająca każdemu prążkowi w pasmie, składa się z sumy trzech składników: energji elektronowej, energji ruchu drgającego atomów w cząsteczce i wreszcie energji ruchu obrotowego tychże naokoło pewnej osi. Zakłada się przytem zazwyczaj, że całej grupie pasm odpowiada jedno tylko przejście elektronowe.

W szczególnym przypadku można wyodrębnić z pośród tłumu cząsteczek znajdujących się w najrozmaitszych możliwych stanach skwantowanych, jeden tylko typ, odpowiadający pewnemu określonemu stanowi ruchu drgającego i obrotowego. Wzbudzając optycznie w ten sposób określony typ cząsteczki, otrzymujemy u znacznej ilości pierwiastków świecenie wtórne, o charakterze serji rezonansowej. Badanie serji takiej, będącej pewną cząstką widma pasmowego pełnego, dzięki jej prostocie i małej ilości wyrazów jest oczywiście łatwiejsze od badania całego układu pasm. W niektórych przypadkach więc badanie pewnych własności pasm można zastąpić analogicznem badaniem seryj.

W szczególnym przypadku, w związku z pracą nad serjami rezonansowemi, nasunęła się myśl, czyby nie było możliwe i pożyteczne zastosowanie serji rezonansowej do zbadania budowy nadsubtelnej w pasmach, podobnie, jak to uczyniono dla prążków emitowanych przez atomy. Serja rezonansowa wydaje się przydatną do tego celu. Wiadomo bowiem, że

każdy prążek dwójki w serji rezonansowej jest najelementarniejszą częścią składową pasma jako całości. Nadsubtelna budowa każdego prążka w wyrazach serji rezonansowej powinna być jednakowa i zależna jedynie od wartości charakterystycznych liczb kwantowych.

Doświadczalne zbadanie tak postawionego zagadnienia nie powinno nastręczać specjalnych trudności technicznych. Wiadomo bowiem, że można wzbudzić promieniowanie rezonansowe tak silne, że da się ono badać przy pomocy przyrządów interferencyjnych.

Pierwsza próba została dokonana nad jodem. Szkic urządzenia jest przedstawiony na rys. 1. Naczyńko zawierające jod, starannie odpompowane, było otoczone przez lampę rtęciową w kształcie podkowy, zrobioną z siboru. Całe urządzenie zostało umieszczone w skrzynce z blachy cynkowej, przez którą stale przepływał strumień zimnej wody.

Widmo serji rezonansowej fotografowano przy pomocy spektrografu Zeissa o trzech pryzmatach. Pomiędzy pryzmaty a komorę fotograficzną wstawiono multiplex-interferometr systemu Gehrke-Lau. Ze względu na świetlność używano jednej tylko płytki. Znaczniejszych zmian temperatury uniknięto w ten sposób, że wszelkie opornice umieszczono w sąsiednim pokoju. Czas naświetlania wynosił kilka godzin.

Na fotografjach otrzymanych w ten sposób nie dostrzeżono żadnych śladów rozszczepienia prążków w dubletach. Rys. 2 przedstawia mikrofotogram pierwszego wyrazu serji rezonansowej w pierwszym, drugim i trzecim rzędach. Wynika stąd, że jeżeli rozszczepienie istnieje, to należałoby się spodziewać jego wykrycia przy pomocy przyrządów spektroskopowych o zdolności rozdzielczej znacznie wyższej.

Zrobiono również próbę nad tellurem. Wobec jednak niedostatecznie silnego wzbudzenia próba ta wyników pozytywnych nie dała.

Panu Prof. D-rowi St. Pieńkowskiemu składam serdeczne podziękowanie za udzielenie mi miejsca w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego oraz za dostarczenie mi środków niezbędnych do wykonania doświadczenia.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymano dn. 24 września 1934.

Les molécules diatomiques de divers éléments ont été depuis longtemps l'objet de travaux spectroscopiques. On sait qu'elles donnent en émission et en absorption des spectres de bandes séparables à l'aide d'ap-

pareils appropriés. La théorie explique leur origine d'une façon bien connue. Chaque terme énergétique est la somme de trois composantes correspondantes à l'énergie électronique, celle de vibration des noyaux et celle de rotation de l'ensemble du système autour d'un axe. On admet que tout le groupe des bandes provient d'un seul passage électronique. La complexité de ce spectre est due aux mouvements de rotation et de vibration de molécules. Dans certains cas il est possible d'isoler les molécules se trouvant dans un certain état de rotation et de vibration et de les étudier comme si les autres n'existeraient pas, en excitant les séries de résonance. Une série composée de doublets équidistants est une partie du spectre de bandes contenant les raies appartenant à une variation déterminée du nombre quantique de rotation et aux divers variations du nombre quantique de vibration. Il en résulte qu'on pourrait dans certains cas remplacer l'étude de la série du spectre de bandes par l'étude de la série de résonance. L'étude devient plus simple à cause du nombre relativement restreint des raies.

Dans un cas particulier, au cours de mes travaux sur les séries de résonance j'ai me suis posé la question s'il ne serait pas utile de rechercher une structure hyperfine du passage électronique pour les bandes moléculaires à l'instar de ce qu'on a fait pour les raies des atomes. La série de résonance paraît être assez appropriée à une telle recherche. Chaque raie composante des doublets est une des raies composant la bande entière. La structure hyperfine de chaque raie du terme de résonance devrait être la même et être due seulement à la complexité des termes correspondants.

D'autre part, on sait qu'on peut exciter un rayonnement de résonance d'une intensité telle qu'il soit possible de l'examiner même à l'aide d'interféromètres.

Le premier essai a été fait avec l'iode.

Le dispositif expérimental est présenté sur la fig. 1. Le tube contenant la vapeur d'iode était entouré d'une lampe circulaire à mercure en sibor. L'appareil était placé dans une boîte de zinc dans laquelle circulait l'eau froide.

Les photographies ont été prises à l'aide d'un spectrographe Zeiss à trois prismes. Entre le prismes et la chambre photographique était placé l'interféromètre „Multiplex" de Gehrke-Lau avec une seule lame planparallèle. Pour éviter une variation de la température de la chambre, j'ai placé des rhéostats dans la chambre voisine. La pose a duré de 8 jusqu'à 12 heures.

Sur les photos ainsi prises on n'a que les doublets simples. Aucune trace de la structure hyperfine n'a pas pu être decélée. La fig. 2 repré-

sente le microphotogramme de quelques ordres du premier terme de la série.

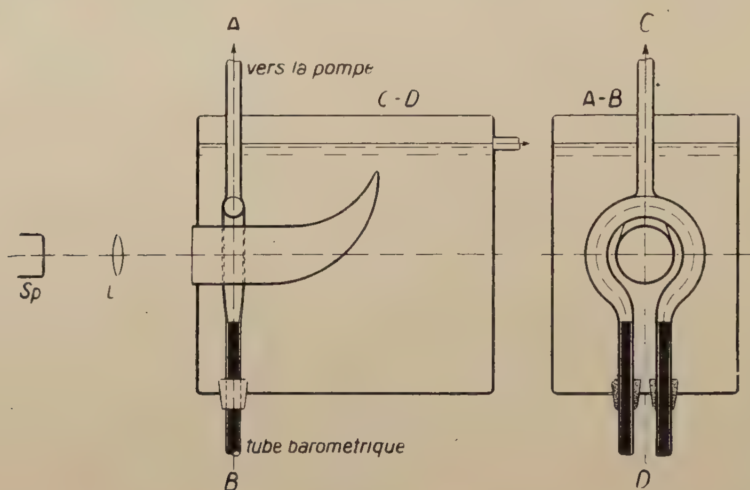


Fig. 1.

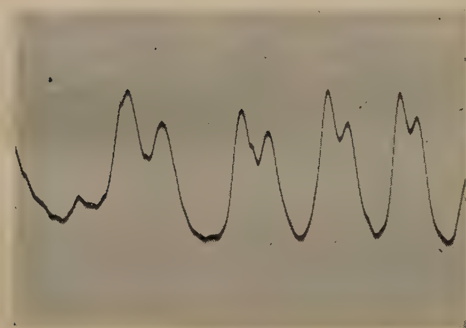


Fig. 2.

Il en résulterait que si la structure hyperfine existait dans les bandes d'iode, elle devrait être d'un ordre de la grandeur inférieur au pouvoir séparateur de l'appareil utilisé.

Je tiens à remercier M. le Prof. St. Pieńkowski, Directeur de l'Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie, où sous sa compétente direction j'ai pu exécuter ce travail.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 24. septembre 1934.

Jerzy Zieliński.

Sur la polarisation des bandes de fluorescence de la vapeur de mercure.

O polaryzacji fluorescencji pasm rtęci.

Streszczenie.

W szeregu pasm fluorescencji pary rtęci występuje układ pasm, spostrzeżony poraz pierwszy przez Steubinga [1]), rozciągający się od 2345 do 2010 Å. Układ ten wykazuje strukturę fluktuacyjną i w obszarze od 2322 do 2064 Å można w nim naliczyć 23 maxima o położeniach uzależnionych od rodzaju wzbudzenia [2]).

Pasma Steubinga są analogiczne do pasm Van der Lingena występujących we fluorescencji pary kadmu [3]) w których Sosnowski wykrył polaryzację i to poraz pierwszy dla pasm fluktuacyjnych [4]) oraz wykazał, że w przypadku wzbudzenia światłem niespolaryzowanem, stopień polaryzacji $P = 5{,}5\,\%$, a w przypadku wzbudzenia światłem spolaryzowanem $P = 11\,\%$, przy obserwacji przeprowadzonej w kierunku prostopadłym do wektora elektrycznego światła wzbudzającego.

Nasunęło się przypuszczenie, że pasma Steubinga również są spolaryzowane i w celu zbadania tego zagadnienia przeprowadziłem opisane tu doświadczenie. Para rtęci znajdowała się w naczyńku kwarcowem (Fig. 1) umieszczonem w piecu elektrycznym (Fig. 4). Konstrukcja naczyńka i pieca pozwala zmieniać ciśnienie pary niezależnie od jej temperatury.

Fluorescencję wzbudzałem nierozłożonem światłem iskry cynku. W tym przypadku pierwsze maximum znajduje się koło 2320 Å, a po niem następuje szereg maximów, aż do najbardziej krótkofalowego prążka wzbudzającego 2026 Å. Wzajemna odległość tych maximów maleje w kierunku fal krótkich [2]). Przy tem wzbudzeniu występują ponadto szerokie pasma ciągłe o maximach w okolicach 4850 i 3300 Å.

Wzorując się na Sosnowskim wykrywałem polaryzację zapomocą płytki Savarta i pryzmatu Wollastona. Powstające w nieskończoności prążki interferencyjne zbierała achromatyczna soczewka kwarcowo-fluorytowa i rzucała ich obraz (Fig. 3) na szczelinę spektrografu z optyką kwarcową. Stopień polaryzacji mierzyłem kompensatorem, który stanowiła jedna płytka z kwarcu topionego [5]) osadzona w ramce, pozwalającej ustawiać płaszczyznę płytki pod różnemi kątami względem osi badanej wiązki fluorescencji. Schemat układu optycznego ilustruje Fig. 4.

Stwierdziłem w sposób wystarczająco wyraźny, że w płaszczyźnie wyznaczonej przez kierunek wiązki wzbudzającej i kierunek obserwacji, pasma Steubinga są częściowo spolaryzowane (Fig. 5). W przypadku wzbudzenia światłem niespolaryzowanem i obserwacji prostopadłej do kierunku naświetlania, stopień polaryzacji $P = 5{,}6\%$ [6]). W celu zbadania zależności stopnia polaryzacji od ciśnienia nasyconej pary Hg, przeprowadziłem pomiary przy kilku różnych ciśnieniach i przekonałem się, że w granicach ciśnienia od 50 do 1140 mm (temp. 235—380° C) stopień polaryzacji nie ulega widocznej zmianie (dokładność ∞ 1%), co zatem nie potwierdza przypuszczenia Mrozowskiego [7]).

Pasma Steubinga powstają niewątpliwie przy udziale zderzeń, które działają depolaryzująco [8]). Przyjmując wartości średnie z teorji kinetycznej gazów, znajdujemy, że w obszarze temperatury od 235 do 380° C czas przebiegu drogi swobodnej zmienia się w granicach od $1 \cdot 10^{-9}$ do $4 \cdot 10^{-11}$ sek. Jest on napewno krótszy od czasu świecenia, a więc polaryzacja zachowuje się pomimo wielokrotnych zderzeń.

W końcu uważam za konieczne zwrócić uwagę na jednakowy stopień polaryzacji pasm Steubinga i pasm Van der Lingena, na niezależność stopnia polaryzacji od ciśnienia w tak szerokich granicach dla obydwóch fluorescencyj i na to, że w pasmach ciągłych we fluorescencji nasyconej pary Hg, o maximach koło 4850 i 3300 Å, nie występujących w absorbcji, nie spostrzegłem nawet śladów polaryzacji, tak samo jak Sosnowski nie spostrzegł polaryzacji w analogicznych pasmach fluorescencji nasyconej pary Cd [9]).

Panu Profesorowi Dr. S. Pieńkowskiemu składam serdeczne podziękowanie za powierzenie mi tego tematu, za liczne cenne uwagi i wskazówki oraz za życzliwość, którą mi okazywał.

LITERATURA.

1. Steubing, Phys. ZS. *10*, 787, 1909.
2. S. Mrozowski, C. R. de Soc. Pol. *IV*, 221, 1929.
3. P. Pringsheim, Handb. der Phys. 2. Aufl. *XXIII*/1.
4. L. Sosnowski, C. R. *195*, 224, 1932. Acta Phys. Pol. *I*, 327, 1932.

5. E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. *24*, 24, 1924.

6. $P = \frac{J' - J''}{J' + J''}$, gdzie J' jest natężeniem składowem maximalnem, a J'' natężeniem składowem minimalnem.

7. S. Mrozowski, ZS. f. Phys. *87*, 340—355, 1934.

8. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. *47*, 330, 1928.

9. L. Sosnowski, loc. cit.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 24 września 1934.

Introduction.

On sait qu'il existe dans le spectre de fluorescence de la vapeur de mercure un système de bandes s'étendant de 2345 à 2010 Å. Ce système de bandes, remarqué pour la première fois par M. Steubing[1]), possède une structure de fluctuations et dans le domaine de 2322 à 2064 Å on peut y observer 23 maxima dont les positions dépendent de la nature du rayonnement excitateur[2]).

Les bandes de Steubing sont analogues à celles de Van der Lingen observées dans la fluorescence de la vapeur de cadmium[3]). M. Sosnowski a mis en évidence la polarisation de ces bandes de fluctuations[4]). Ses recherches ont montré que, dans le cas de l'excitation par la lumière naturelle (non polarisée) et dans de larges limites de pression de la vapeur de cadmium le degré de polarisation P est égal à 5,5%, tandis que pour une excitation par de la lumière polarisée rectilignement P atteint la valeur de 11%, l'observation étant faite dans la direction perpendiculaire au vecteur électrique de la lumière excitatrice.

Étant donnée la forte analogie entre les bandes de fluctuations du cadmium et celle du mercure, il fallait s'attendre à trouver le même effet dans les bandes de Steubing.

C'est dans cet ordre d'idées que j'ai entrepris le présent travail.

Appareillage.

La vapeur de mercure se trouve dans un récipient en silice. contenu dans un four électrique. La construction du four et du récipient permet de faire varier la pression de la vapeur, indépendamment de sa tempéra-

ture. Le récipient a une forme particulière qu'on peut voir dans la figure 1. C'est, en somme, une variante de l'ampoule de W o o d. A l'extrémité de l'une des „cornes" se trouve un tuyau étroit d'une longuer de plusieurs centimètres, dans lequel se trouve une goutte de mercure.

Le four électrique se compose de deux parties indépendantes l'une de l'autre, dont l'une, qui entoure le récipient proprement dit, sert à chauffer la vapeur de mercure à une température volue, tandis que l'autre, où

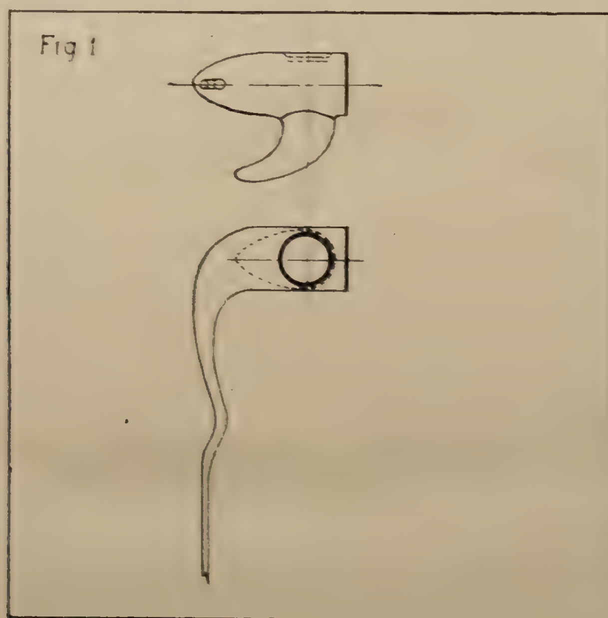


Fig. 1. Récipient.

se trouve la tubulure contenant le mercure liquide, sert à régler la pression de la vapeur de mercure. L'enroulement des fours est en fil de nichrome. La construction du four (v. fig. 4) assure la constance de la température dans tout son intérieur et permet de restreindre ses dimensions au minimum.

En connectant en série les enroulements cylindriques et ceux des disques, on peut atteindre dans le four principal une température de 500° C environ et, dans le cas des connections en parallèle, on arrive à une température voisine de 1150° C. La température dans les fours est évaluée à l'aide de deux thermocouples.

J'excitais la fluorescence à l'aide de la lumière non décomposée de l'étincelle au zinc. Dans ce cas le premier maximum des bandes de fluctua-

tions se trouve aux environs de 2320 Å, suivi immédiatement d'une série de maxima s'échelonnant jusqu'à la raie excitatrice de plus haute fréquence (2026 Å). La distance entre ces maxima diminue dans la direction des ondes courtes [2]). Cette excitation donne également de larges bandes continues de maxima 4850 et de 3300 Å.

L'étincelle était alimentée par un transformateur de puissance d'un kilowatt et donnant une tension de 10000 V. La lumière de l'étincelle était concentrée à l'aide de deux lentilles en silice fondu.

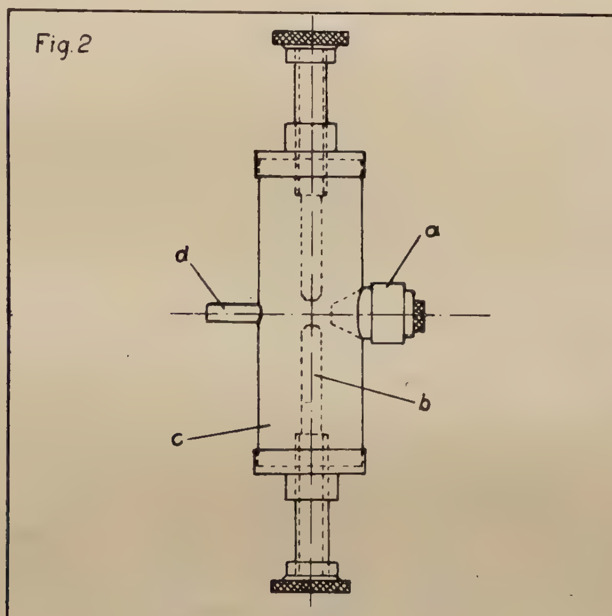


Fig. 2. Éclateur.
a — encadrement de la lentille, *b* — électrodes, *c* — enceinte, *d* — tuyau.

Pendant le travail, les électrodes se couvrent rapidement d'oxyde. L'oxyde de zinc pulvérisé se dépose sur les lentilles et les rend ainsi complètement opaques aux raies excitatrices.

Pour y remédier, j'ai construit un type spécial d'éclateur (fig. 2) à électrodes entourées d'une enceinte cylindrique hermétique en verre sibor, muni de deux orifices, dont un conique, permettant d'aspirer l'air et d'enlever, de cette manière, la poussière d'oxyde de zinc; dans l'orifice conique se trouve la lentille servant à concentrer la lumière de l'étincelle; les extrémités du tube en sibor sont fermées par des douilles en cuivre

à travers lesquelles passent les prolongements des électrodes. Cette construction m'a permis de disposer la source lumineuse dans le foyer d'une lentille à distance focale de 3 cm et à luminosité de 1 : 3, et de la préserver en même temps de la poussière d'oxyde de zinc. La surface extérieure, enduite d'un vernis noir à base d'amiante servait d'écran à la lumière de l'étincelle.

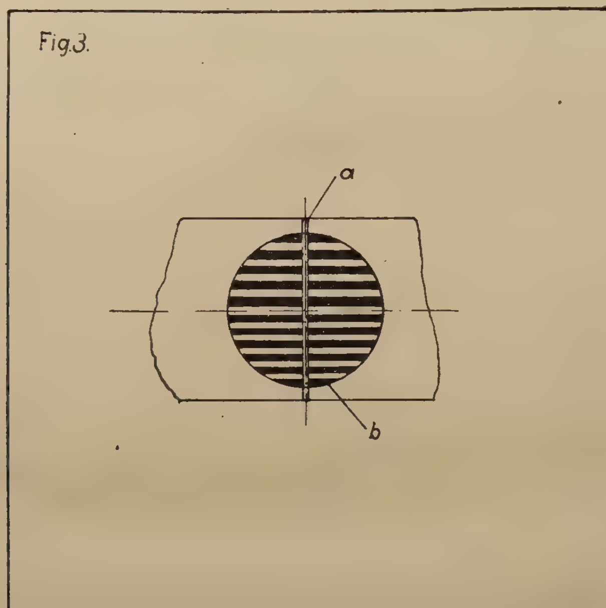


Fig. 3.
a — fente du spectrographe, *b* — franges d'interférence.

Pour mettre en évidence la polarisation de la lumière de fluorescence, j'ai suivi la méthode employée par M. Sosnowski, c'est-à-dire j'employais une plaque de Savart et un prisme de Wollaston. Les franges d'interférence qui se produisaient à l'infini étaient projetées par une lentille achromatique de quartz-fluorine sur la fente d'un spectrographe à optique en quartz (fig. 3). J'évaluais le degré de polarisation à l'aide d'un compensateur composé d'une simple plaque en quartz [5]) fixée dans un cadre qui permettait de l'orienter à différents angles par rapport à l'axe du faisceau de fluorescence étudiée. La lecture des angles se faisait directement sur un cadran fixé au cadre. L'axe optique de cet arrangement était perpendiculaire au faisceau excitateur. La figure 4 donne le schéma d'ensemble de ce dispositif.

Il est très important, dans ce genre de dispositif, d'avoir une lentille achromatique, à distance focale adapté au domaine spectral étudié. En employant des lentilles à distance focale trop courte, on obtient des franges d'interférence se recouvrant mutuellement. Il s'agit de chosir une lentille à distance focale d'autant plus grande, que la fréquence de la lumière est plus élevée. La lentille dont je me servais avait une distance focale de 25 cm.

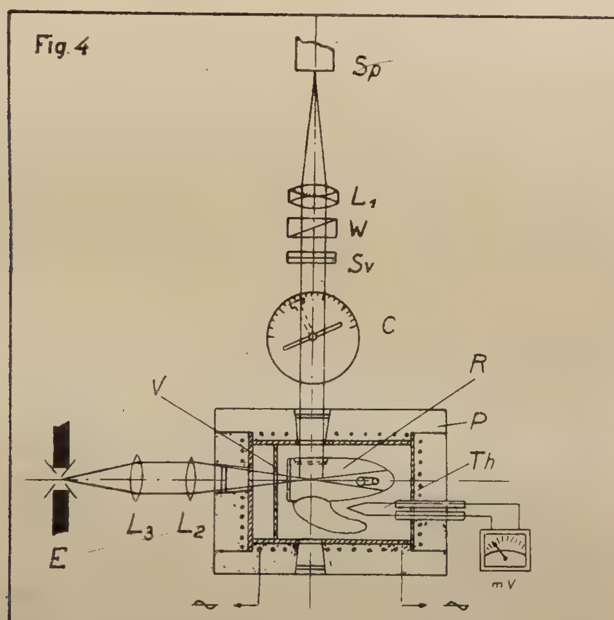


Fig. 4. Schéma d'optique.

Sp — spectrographe, L_1 — lentille en quartz-fluorine, *W* — prisme de Wollaston, *S* — plaque de Savart, *C* — compensateur, *R* — récipient, *P* — four électrique, *T* — thermocouple, *V* — écran, L_2, L_3 — lentilles en quartz, *E* — étincelle.

Le choix des plaques photographiques m'a suscité certaines difficultés; les émulsions qui le trouvent dans le commerce étant peu sensibles aux fréquences étudiées, elles n'enregistrent que les bandes de Steubing de basse fréquence.

Les plaques spéciales pour l'ultraviolet lointain (plaques de Schumann) qui auraient pu y être employées sont fragiles, non homogènes, très coûteuses et de plus, fabriquées uniquement sur demande. J'ai donc été obligé de me servir d'émulsions se trouvant dans le commerce et de les rendre plus sensibles à l'ultraviolet, en les enduisant d'une couche

d'huile de transformateur [6]). De toutes les émulsions dont je me suis servi, la mieux appropriée est l'émulsion „Opta" de la maison Lumière-Jougla [7]).

Une autre difficulté provenait de la diffusion de la lumière excitatrice par les parois du récipient et du four. Je suis parvenu à obtenir un résultat satisfaisant, en introduisant dans le four un écran avec une ouverture de 8 mm de diamètre et en le noircissant avec de la suie ainsi que les parois du four et celles du récipient, à l'exception des fenêtres.

Résultats.

La fig. 5 donne une photographie du spectre de la fluorescence de la vapeur saturée de mercure obtenue avec l'appareillage décrit ci-dessus. Les franges d'interférence sur la photographie montrent clairement que les bandes de Steubing sont partiellement polarisées. Le plan de polarisation est parallèle à la direction du faisceau excitateur et à celle de l'observation.

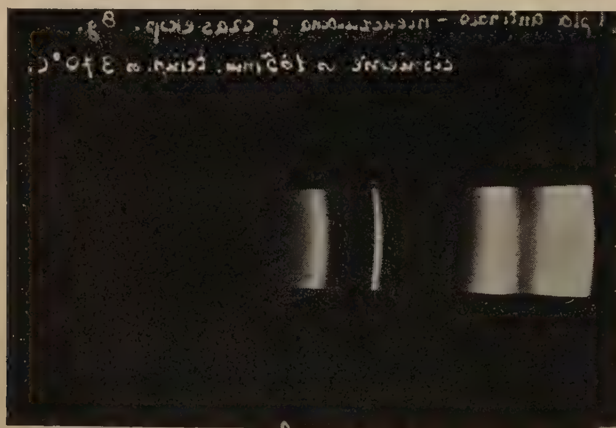


Fig. 5. Photographie du spectre.

La température de la vapeur saturée de mercure était de 265° C et la pression environ 181 mm. Plusieurs photographies de ce genre m'ont permis de trouver, qu'en cas d'excitation par la lumière naturelle (non polarisée) et d'observation perpendiculaire à la direction de l'irradiation, le degré de polarisation est égal à 5,6% [8]).

J'ai essayé de mettre en évidence une influence de pression sur le degré de polarisation de la lumière de fluorescence. A cet effet, j'ai pris des photographies à des pressions variant de 50 à 1140 mm, (températures de

la vapeur saturée 235° à 380° C). Le degré de polarisation n'a pas subi de changement appéciable ce qui n'est pas d'accord avec la supposition de M. Mrozowski d'après laquelle le degré de polarisation devrait subir une influence appréciable de la pression [9]).

L'émission des bandes de Steubing est, sans nul doute, liée aux chocs intermoléculaires dont l'effet est de dépolariser la lumière [10]).

Pour les valeurs des diamètres des molécules, données par la théorie cinétique des gaz, nous trouvons que, dans le domaine de températures entre 235° à 380° C, la durée du parcours libre moyen varie de $1 . 10^{-}$ à $4 . 10^{-11}$ sec. Cette durée de temps est certainement inférieure à celle de la vie moyenne de la molécule excitée, donc la polarisation subsiste malgré les multiples chocs.

En terminant je trouve nécessaire d'attirer l'attention sur les faits suivants: le degré de polarisation des bandes de fluctuations, étudiées ici, est égal à celui des bandes analogues dans la fluorescence de la vapeur saturée de cadmium [11]); les variations de la pression, dans de larges limites pour deux fluorescences, n'exercent aucun effet sur le degré de polarisation et enfin dans les bandes continues de la fluorescence de la vapeur de mercure, avec des maxima à 4850 et 3300 Å environ, les bandes n'existant pas dans le spectre d'absorption, je n'ai pu remarquer la moindre trace de polarisation, de même que M. Sosnowski n'a pas observé de polarisation dans les bandes analogues de la vapeur saturée de cadmium [11]).

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes remerciements chaleureux à M. le Professeur Dr. S. Pieńkowski qui a bien voulu me confier ce travail et qui, avec tant de bienveillance cordiale, m'a prodigué ses conseils précieux sans lesquels, j'en suis sûr, il me serait bien difficile d'accomplir ma tâche.

Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Varsovie.

Manuscrit reçu le 24 septembre 1934.

BIBLIOGRAPHIE.

1. Steubing, Phys. ZS. *10*, 787, 1909.
2. S. Mrozowski, C. R. de Soc. Pol. *IV*, 221, 1929.
3. P. Pringsheim, Handb. der Phys. 2. Aufl. *XXIII*/1.
5. E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. *24*, 24, 1924.
6. Vu le caractère de mes photographies, il serait le mieux de sensibiliser les clichés à l'aide de l'acide Amine G (ac. binaphtylamine 6—8 bisulfone); cepen-

dant il m'a été impossible de m'en servir, l'acide Amine G étant uniquement fabriqué en Amérique et ne pouvant pas être fourni en petites quantités. (Journal of the Opt. Soc. of America — *22*, No. 9, 469, 1932).

7. Après avoir fini mon travail, j'ai reçu de la maison E. Kodak, C. O. des plaques „Eastman Spectroscopic Plates, „Type 3—0" destinées spécialement au domaine de 2500 à 1800 Å. Les clichés d'essai permettent de supposer que ces plaques rendront de bons services dans le domaine de haute fréquence, mais pas pour des mesures d'intensité (émulsion non homogène). Les photographies faites sur ces plaques s'étendent un peu moins dans l'ultraviolet que sur les plaques sensibilisées „Opta", mais exigent un temps de pose à peu près trois fois plus court. Le développement de ces clichés est très simple.

8. $P = \frac{J' - J''}{J' + J''}$, où J' est l'intensité de la composante maximum et J'' est celle de la composante minimum.

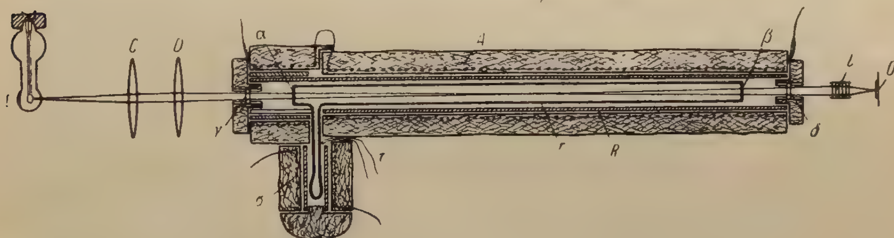
9. S. Mrozowski, ZS. f. Phys. *87*, 340—355, 1934.
10. P. Pringsheim, ZS. f. Phys. *47*, 330, 1928.
11. L. Sosnowski, loc. cit.

A. Przeborski.

O subtelnej budowie pasm pochłaniania telluru.

W pracy niniejszej zbadałem pasma pochłaniania pary telluru. Otrzymałem regularne układy prążków w dziedzinach 4624—4632 Å, 4649—4654 Å, 4693—4722 Å, 5307—5312 Å, 5393—5405 Å, 5515—5528 Å; odpowiednie wyniki umieszczone są w tabl. I — VI, znajdujących się na końcu [1]).

Urządzenie rury absorbcyjnej i naświetlenie były podobne do zastosowanych w pracy poprzedniej (fig. 1).



Rys. 1.

Jako spektrografu używałem tym razem siatki wklęsłej Wooda, o 150000 rys. Na kliszy, w widzialnej części, przypada nieco więcej niż 1 Å na mm; zdolność rozdzielcza wynosi około $\frac{1}{20}$ Å. Brałem niekiedy nieco szersze szczeliny, do 0,1 mm, co oczywiście zmniejsza zdolność rozdzielczą, lecz nie wpływa zbytnio na dokładność wyznaczenia środka prążka. Nieraz dla analizy okazywało się pożyteczne powiększenia zdjęć.

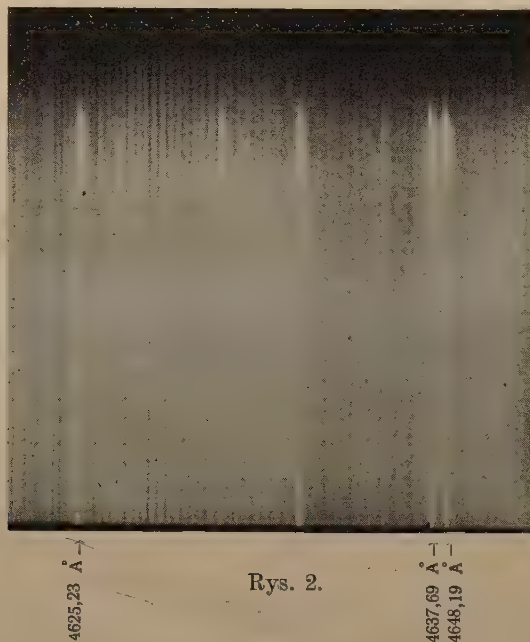
---

1) Prążki 5393—5405 Å zbadane już były przezemnie w pracy „Über die Struktur der Absorptionsbanden des Tellurs". (Zeitschr. f. Physik. Bd. 63).

Zdjęcia 2 i 3, dołączone do niniejszego artykułu, są właśnie takiem powiększeniem.

Przy badaniach w dziedzinie żółtawo-zielonej temperatura małego pieca *(B)*, od której zależało ciśnienie, była około 460—520° *C*, w dziedzinie niebieskiej 330—360° *C*. Temperatura w dużym piecu *(A)* wynosiła 650—900°; dla zdjęć o wyższych ciśnieniach (w dziedzinie żółtej), wynosiła ona około 900°, gdyż przy niższej temperaturze w dużym piecu zdjęcia stawały się mniej wyraźne. Prawdopodobnie zachodzi to naskutek polimeryzacji pary telluru. Przy niezbyt dużej dyspersji wielką rolę odgrywają cząsteczki; dające prążki nieco przesunięte; takiemi są cząsteczki, znajdujące się wpobliżu innych. Pośród takich cząsteczek jest stosunkowo więcej cząsteczek spolimeryzowanych.

Dla otrzymania zdjęć głowic pożądane były nieco wyższe temperatury w małym piecu.



Rys. 2.

Najwyraźniejszy i najprawidłowszy układ prążków zaobserwowałem w dziedzinie 4624—4632 Å (rys. 2).

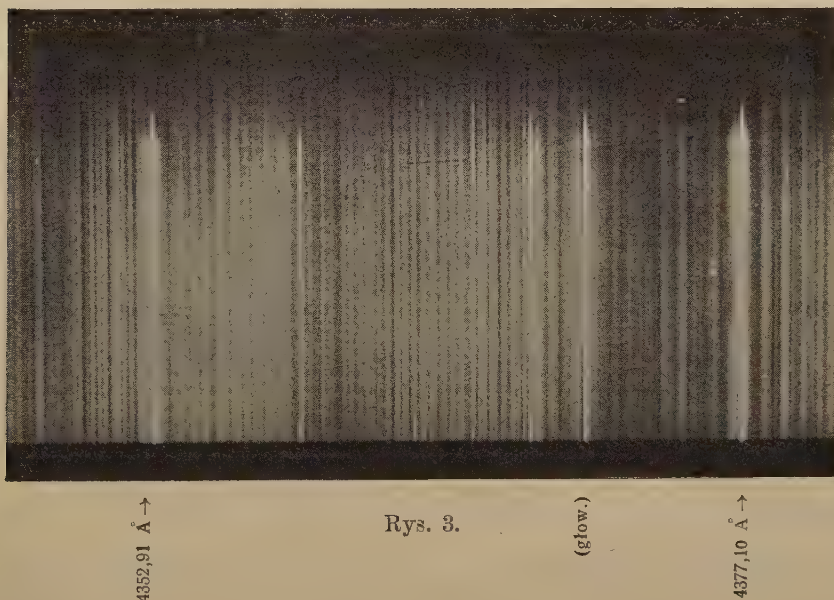
Dłuższy, lecz miejscami mniej wyraźny i pewny szereg prążków mamy w dziedzinie 4703—4722 Å (tabl. III). Krótki lecz wyraźny jest układ 5307—5312 Å (tabl. IV). Krótki układ 4649—4654 Å (tabl. II) zasługuje na uwagę ze względu na stosunki natężeń prążków.

Ujmując prążki poszczególnego układu wzorem interpolacyjnym

$$\nu = A - C(m + \mu)^2,$$

gdzie m jest liczbą całkowitą, a stała $\mu < 1$, otrzymujemy dla układu 4624—4632 Å na C wartość $C = 0{,}84 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}. Dla układu tego ze wzoru interpolacyjnego otrzymujemy dla odpowiedniej głowicy $\nu = 21661.7$ cm^{-1}. Rosen podaje 21667 cm^{-1}. Moje bezpośrednie pomiary siatką dają 21668.1 cm^{-1}. Dla układu 4703—4722 Å mamy $C = 0{,}75 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}, dla odpowiedniej głowicy $\nu = 21417{,}54$ cm^{-1}, Rosen podaje $\nu = 21421$ cm^{-1}.

Wyznaczyłem głowicę 5294,95 Å; jeżeli przyjmiemy, że układ 5307—5312 Å należy do niej, otrzymamy zbieżność podobną do zbieżności w poprzednich układach $C = 0{,}82 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}.



Rys. 3.

Wyznaczyłem również ν dla głowicy w pobliżu prążka rtęciowego 4358 Å i otrzymałem $\nu = 22944{,}9$. Jako widmo porównawcze służyło wszędzie widmo łuku żelaznego. Fotografję tej głowicy widzimy na rys. 3.

Warto tu wspomnieć o stosunkach, dotyczących izotopów *Te* i ich wpływu na budowę pasma.

Wedle Rafałowskiego[1]) stosunki procentowe atomów *Te* przedstawiają się następująco:

Ciężar atomowy . . .	122	123	124	125	126	127	128	130
Stosunek procentowy .	2,9	1,6	4,5	6	19,0	—	32,8	33,1

Cząsteczkę, złożoną np. z atomów o ciężarze 130 i 128 będziemy oznaczali 130—128. Istotną rolę odgrywają cząsteczki 130—130, 128—128. 126—126, 130—126, 128—130.

Stosunki procentowe tych cząsteczek (w przybliżeniu):

Cząsteczki.	130—130	128—128	126—126	128—130	128—126	130—126
Stosunek procent. .	11	11	4	22	12	13

Jądra parzyste atomów *Te* nie posiadają spinu, wobec tego prążki, odpowiadające cząsteczkom złożonym z takich jednakowych atomów, znikają dla co drugiego kwantu rotacyjnego. Jednak najwięcej jest cząsteczek złożonych z atomów niejednakowych, mianowicie cząsteczek o średnim ciężarze cząsteczkowym 2×129.

Natężenia głowic, pochodzących od cząsteczek mieszanych, mogą dominować raczej jeszcze więcej (właśnie jeżeli dla cząsteczek o jednakowych atomach co drugi prążek znika, to natężenie głowic dla cząsteczek mieszanych będzie jeszcze bardziej uprzywilejowane).

Rozważmy teraz pobieżnie zależność wyglądu pasm od izotopów. Dla Te_2 w dziedzinie niebieskiej głowice izotopowe są dość bliskie. Proste rozważania wykazują, że na pewnej odległości od głowicy będą istniały prążki niemal się pokrywające, pochodzące od dwóch izotopów. Sąsiednie prążki będą się również pokrywać w przybliżeniu. Jeżeli pokryją się prążki (dość dalekie od głowicy) dla cząsteczek o średnim ciężarze atomowym 129 i 130, to w przybliżeniu pokryją się i prążki 129 128, 127, 126. Podobne rozważania są pomocne w analizie skomplikowanych zależności w budowie pasm Te_2.

Prawdopodobnie wiele prążków naszych układów przedstawia właściwie kompleksy prążków, należących do różnych gałęzi, które należą znowu do bliskich głowic izotopowych. Jeżeli dane prążki o pewnych kwantach rotacyjnych tworzą jeden prążek naszego układu, to odpowiednie prążki, różniące się o dwa kwanty rotacyjne, tworzą również prążek naszego układu.

[1]) Rafałowski, Acta Phys. Pol., *II*, 119, 1933.

Zachodzi ważna kwestja, o ile prążków naszego układu zostaje taki kompleks przesunięty naskutek zmiany kwantu rotacyjnego o jedność. Z rozumowania, którego część podaję niżej, wynika, że zmiana o jeden kwant rotacyjny wywołuje przesunięcie o jeden prążek. Inne przypuszczenia wypada odrzucić z następujących powodów.

Gdyby mianowicie zmiana o 2 kwanty odpowiadała przesunięciu o jeden prążek, otrzymalibyśmy nieco za małą różnicę odwrotności momentów bezwładności w stanie wzbudzonym i normalnym, a co najważniejsze, w żółtej części widma 5515 — 5528 Å otrzymalibyśmy przy tem założeniu zbyt wielkie kwanty rotacyjne. Pozatem musimy zważyć, że w parze telluru dominują cząsteczki mieszane.

Wszystko to prowadzi do wniosku, że przypuszczenie, iż zmiana o dwa kwanty rotacyjne powoduje przesunięcie o dwa prążki w naszych układach, należy uważać za bardzo mało prawdopodobne.

Przypuszczenie, że zmiana o dwa kwanty przesuwa o 4 lub więcej nasze prążki, dałoby zbyt wielkie różnice odwrotności momentów, mniej więcej takie, jak same odwrotności momentów w stanie normalnym, co jest prawie niemożliwe. Założenie, że zmiana o dwa kwanty wywołuje przesunięcie o trzy prążki, prowadzi do zbyt specjalnych założeń co do położenia głowic i t. p. Prócz tego przemawia przeciw temu i to, że dominują cząsteczki mieszane.

Pozostaje zatem przypuszczenie, że zmiana o jeden kwant wywołuje przesunięcie o jeden prążek naszego układu.

Otrzymana przy tem przypuszczeniu z układu 4624—4632 Å różnica odwrotności momentów bezwładności cząsteczki w stanie normalnym i wzbudzonym wynosi przy $C = 0{,}84 \,.\, 10^{-2}$ cm^{-1}.

$$\frac{1}{J_0} - \frac{1}{J} = \frac{8\,\pi^2\,c}{h}\,(B_0 - B_1) = \frac{8\,\pi^2\,c}{h}\,C = 3{,}04 \,.\, 10^{36}\ \mathrm{gr}^{-1}\ \mathrm{cm}^{-2},$$

gdzie J_0 oznacza moment bezwładności w stanie normalnym, a J — moment bezwładności w stanie wzbudzonym.

Jak już wskazałem, wyznaczyłem ν dla głowicy w pobliżu prążka rtęciowego 4358 Å, którą oznaczymy przez α. Dla tej głowicy mamy $\nu = 22944{,}9$. Jeżeli uporządkowanie głowic przez Rosena jest słuszne, to może istnieć tylko jedna głowica izotopowa β bliższa od α do prążka rtęciowego, i znajdując się od strony krótszych fal, właśnie głowica $\nu = 22944{,}9 - 1{,}05$ cm^{-1} $= 22943{,}85$ cm^{-1}.

Z różnicy odwrotności momentów i z dubletów w serji rezonansowej Kessla[1]) przy przypuszczeniu, że odpowiedni prążek zasadniczego dubletu Kessla należy do pasma o głowicy α. otrzymujemy moment bezwładności Te_2 w stanie normalnym.

$$J_0 = 8{,}11 \,.\, 10^{-38} \mathrm{gr\,cm}^2;$$

odległość między dwoma atomami w Te_2 jest $r_0 = 2{,}77$ Å.

Przy odpowiedniem przypuszczeniu przynależności do β, otrzymujemy odpowiednio

$$J_0 = 6{,}28 \,.\, 10^{-38}; \qquad r_0 = 2{,}44 \text{ Å}.$$

Oczywiście założyliśmy tu, że zbieżność w odpowiednich pasmach jest taka sama, jak w pasmach zbadanych.

Narazie trudno powiedzieć coś pewniejszego o momentach, tembardziej, że systematyka Rosena też nie jest zbyt pewna. Pewne względy przemawiają raczej za drugiem naszem przypuszczeniem co do głowic.

Wydaje się pożądane zbadanie serji rezonansowej wzbudzonej jakimś prążkiem, pokrywającym się z jednym ze zbadanych prążków pochłaniania, szczególnie w dziedzinie około 4624—4632 Å.

Panu Profesorowi D-rowi Stefanowi Pieńkowskiemu składam podziękowanie za kierownictwo i rady, których mi udzielał.

[1]) K. Kessel. C. R. Soc. Pol. de Phys. *4*, 183, 1929.

Tablica I.

Pasmo najwyraźniejsze o głowicy zaobserwowanej 21668,1.
Wzór: $\nu = 21661,17 - 0,84183 \cdot 10^{-2} (0,394 + n)^2$

λ Zmierzone	ν Zmierzone	ν Obliczone	λ Zmierzone	ν Zmierzone	ν Obliczone
4624.36	21624.6	21624.6	4628.36	21605 9	21605.9
4624.59	21623.5	21623.5	4628.67	21604.5	21604.5
4624.83	21622.4	21622.4	4628.94	21603.2	21603.1
4625.12	21621.1	21621.2	4629.21	21602.0	21601.7
4625.36	21619.9	21620.0	4629.50	21600.6	21600.3
4625.64	21618.6	21618.8	4629.80	21599.2	21598.9
4625.85	21617.6	21617.6	4630.15	21597.6	21597.5
4626.16	21616.2	21616.3	4630.46	21596.1	21596.0
4626.42	21615.0	21615.1	4630.76	21594.7	21594.5
4626.69	21613.7	21613.8	4731.11	21593.1	21592.9
4626.94	21612.5	21612.5	4631.45	21591.5	21591.4
4627.23	21611.2	21611.2	4631.81	21589.9	21589.9
4627.49	21610.0	21609.9	4632.09	21588.5	21588.3
4627.72	21608.9	21608.6	4632.48	21586.7	21586.7
4628.06	21607.3	21607.3			

Tablica II.

Wzór: $\nu = 21571,3 - 0,84 \cdot 10^{-2} (0,537 + n)^2$

λ Zmierzone	ν Zmierzone	ν Obliczone
4649.37	21508.3	21508.3
4649.68	21506.9	21506.9
4650.01	21505.3	21505.4
4650.28	21504.0	21503.9
m. 4650.59	21502.6	21502.4
sł. 4650.92	21501.1	21500.9
m. 4651.29	21499.4	21499.4
sł. 4651.64	21497.8	21497.8
m. 4651.98	21496.2	21496.2
sł. 4652.38	21494.4	21494.6
m. 4652.77	21492.6	21493.0
sł. 4653.08	21491.1	21491.4
m. 4653.44	21489.5	21489.7
4653.80	21487.8	21488.1
4654.14	21486.3	21486.4

m. — prążek mocny, sł. — słaby.

Tablica III.

Pasmo o głowicy Rosena 21421.

Wzór: $\nu = 21417{,}54 - C\,(0{,}32 + n)^2$; $C = 0{,}0074893$.

λ Zmierzone	ν Zmierzone	ν Obliczone	λ Zmierzone	ν Zmierzone	ν Obliczone
4693.21	21307.3	21307.3	4706.71	21246.2	21246.1
4693.60	21305.6	21305.5	4707.28	21243.7	21243.8
4694.03	21303.6	21303.6	4707.99	21241.3	21241.5
4694.38	21302.1	21301.8	4708.23	21239.4	21239.2
4694.80	21300.5	21300.0	4708.85	21236.6	21236.9
4695.23	21298.2	21298.1	4709.39	21234.1	21234.5
4695.62	21296.6	21296.2	4709.83	21232.2	21232.2
4696.01	21294.7	21294.2	4710.29	21230.0	21229.8
4696.49	21292.4	21292.3	4710.87	21227.5	21227.4
4696.91	21290.6	21290.4	4711.40	21225.1	21225.0
4697.34	21288.6	21288.4	4711.95	21222.6	21222.6
4697.84	21286.4	21286.5	4712.52	21220.0	21220.2
4698.24	21284.6	21284.5	4713.04	21217.8	21217.8
4698.70	21282.4	21282.5	4713.63	21215.1	21215.3
4699.09	21280.7	21280.4	4714.18	21212.6	21212.8
4699.60	21278.5	21278.4	4714.69	21210.2	21210.4
4700.05	21276.4	21276.4	4715.29	21207.6	21207.9
4700.49	21274.3	21274.3	4715.88	21204.9	21205.3
4700.95	21272.3	21272.3	4716.42	21202.5	21202.8
4701.43	21270.0	21270.1	4717.00	21200.0	21200.3
4701.86	21268.2	21268.0	4717.54	21197.5	21197.7
4702.32	21266.1	21265.9	4718.15	21194.7	21195.2
4702.83	21263.8	21263.7	4718.78	21191.8	21192.6
4703.31	21261.6	21261.6	4719.31	21189.5	21190.0
4703.80	21259.4	21259.4	4719 92	21186.8	21187.4
4704.27	21257.3	21257.2	4720.47	21184.3	21184.7
4704.75	21255.1	21255.0	4721.01	21181.9	21182.1
4705.26	21252.8	21252.8	4721.54	21179.5	21179.4
4705.75	21250.6	21250.6	4721.16	21176.7	21176.7
4706.24	21248.3	21248.3			

Tablica IV.

Pasmo o głowicy 18885,9 = ν_0.

Wzór: $\nu + \nu_0 - C\ (n + 0{,}789)^2$; $C = 0{,}81914 \,.\, 10^{-3}$

λ Zmierzone	ν Zmierzone	ν Obliczone	λ Zmierzone	ν Zmierzone	ν Obliczone
5312.30	18824.2	18824.2	5309.22	18835.2	18835.0
5311.95	18825.5	18825.6	5308.89	18836.3	18836.3
5311.48	18827.1	18827.0	5308.54	18837.6	18837.6
5311.14	18828.4	18828.4	5308.16	18838.9	18838.9
5310.76	18829.7	18829.8	5307.84	18840.2	18840.1
5310.35	18831.1	18831.1	5307.49	18841.3	18841.3
5309.99	18832.4	18832.4	5307.13	18842.5	18842.5
5309.57	18833.9	18833.7			

Tablica V.

Pasmo Te_2 o głowicy 18340,0.

Wzór: $\nu = 18340{,}0 - 0{,}00867\ (0{,}028 + n)^2$).

λ Zmierzone	ν Zmierzone	ν Obliczone	λ Zmierzone	ν Zmierzone	ν Obliczone
5405.27	18500.5	18500.6	5399.01	18521.9	18521.9
5404.63	18502.6	18502.8	5398.47	18523.7	18523.7
5403.97	18504.9	18505.0	5397.89	18525.7	18525.7
5403.34	18507.1	18507.1	5397.34	18527.6	18527.7
5402.70	18509.3	18509.3	5396.76	18529.6	18529.7
5402.10	18511.3	18511.4	5396.16	18531.7	18531.6
5401.48	18513.5	18513.5	5395.59	18533.7	18533.5
5400.89	18515.5	18515.6	5395.11	18535.3	18535.4
5400.22	18517.8	18517.6	5394.52	18537.3	18537.3
5399.68	18519.6	18519.7	5393.92	18539.4	18539.2

Tablica VI.

Pasmo o głowicy 18414,5.

Wzór: $\nu = A - C\,(0{,}98 + n)^2$; $C = 0{,}84 \,.\, 10^{-2}$.

λ Zmierzone	ν Zmierzone	ν Obliczone	λ Zmierzone	ν Zmierzone	ν Obliczone
5515.69	18130.1	18130.2	5524.42	18101.4	18101.7
5516.69	18126.8	18127.1	5525.41	18098.2	18098.5
5517.62	18123.8	18123.9	5526.32	18095.2	18095.2
5518.65	18120.4	18120.8	5527.36	18091.8	18091.9
5519.58	18117.3	18117.6	5528.35	18088.6	18088.6
5520.58	18114.0	18114.5	słabe	prążki	
5521.40	18111.3	18111.3	5515.88	18129.5	
5522.41	18108.0	18108.1	5516.83	18126.4	
5523.38	18104.9	18104.9	5517.79	18123.2	

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 22 września 1934.

W. Kapuściński.

Über die monochromatisch angeregte Fluoreszenz des *Cd*-Dampfes.

O fluorescencji pasmowej pary kadmu przy wzbudzeniu monochromatycznem.

Streszczenie.

Poprzednio już [1]) stwierdzono, że budowa nadfiołkowego pasma fluktuacyjnego w widmie fluorescencji pary kadmu, zw. pasmem van der Lingena, różni się znacznie przy wzbudzeniu stosunkowo długiemi falami (wpobliżu 2800 Å, światło iskry *Mg*) od tej, jaką obserwuje się przy zastosowaniu bardziej krótkofalowego promieniowania wzbudzającego (np. z obszaru 2300—2600 Å). Najwybitniej uwydatnia się to w przesunięciu się długofalowego krańca omawianego pasma w stronę fal krótkich przy wzbudzeniu bardziej długofalowem. Nasuwało się tu przypuszczenie, iż przy wzbudzeniu promieniowaniem o jeszcze dłuższej fali pasmo van der Lingena ulegnie dalszym przekształceniom, interesującym z punktu widzenia interpretacji omawianych zjawisk zapomocą krzywych potencjalnych Francka-Condona.

Aby otrzymać wyniki jednoznacznie określone, wzbudzano nasyconą parę *Cd* (o ciśnieniu około 1 atm.) monochromatycznie, oddzielnemi prążkami, przyczem sprawdzano starannie „czystość" widmową każdorazowego wzbudzenia. Wyniki zebrane są częściowo na fig. 1 (przedstawiającej rozkład natężeń w zależności od λ). Stwierdzamy tu, że w miarę przesuwania się obszaru wzbudzenia w stronę fal długich pasmo van der Lingena upraszcza się bardzo znacznie (nawet w porównaniu ze wzbudzeniem przez *Mg* 2800 Å, gdzie występuje jeszcze 5—6 wyraźnych fluk-

---

[1]) Kapuściński, Spr. i Pr. P. T. F., zesz. VIII, 1927; por. także J. Świętosławska, tom niniejszy, str. 261.

tuacyj!), przyczem kraniec długofalowy przesuwa się w dalszym ciągu w stronę fal krótkich. Przy wzbudzeniu grupą *Mg* w sąsiedztwie 2930 Å mamy niemal czystą „reemisję" tej samej długości fali w postaci jednego maximum fluktuacyjnego; najciekawszym jest tu wszakże fakt, że przy wzbudzeniu jeszcze bardziej długofalowem (*Hg* 2967 Å i *Cd* 2981 Å, niepodane na fig. 1) pasmo fluorescencji nadfiołkowej składa się niemal wyłącznie z *części antistokesowskiej*, nie wykazującej budowy fluktuacyjnej.

Jak wiadomo, schemat Kuhna [1]) powstawania pasm fluktuacyjnych tłumaczy powstawanie pasma v. d. Lingena (i analogicznych pasm we fluorescencji par *Hg* i *Zn*) absorbcją fotonu przez „cząsteczkę przelotową" np. w „stanie" A_1 (krzywa I, fig. 2), i późniejszą emisją, odpowiadającą przejściom z krzywej II (cząsteczka trwała, dysocjująca na atom normalny oraz wzbudzony) spowrotem na I ($A_2 \rightarrow A_1$, $B_2 \rightarrow A_1$, i t. d... $D_2 \rightarrow D_1$); w widmie występują przytem prawidłowo rozmieszczone maxima natężenia, tworząc t. zw. „fluktuacje". Bardziej długofalowemu (niż $A_1 \rightarrow A_2$) wzbudzeniu pasma v. d. Lingena odpowiada np. przejście $B_1 \rightarrow B_2$; kraniec długofalowy pasma dany jest wówczas już tylko przez $C_2 \rightarrow C_1$, a więc jest przesunięty w stronę fal krótkich (krzywe potencjalne I i II przebiegają tak, że pionowa odległość między niemi maleje monotonicznie w kierunku od A do D). Wzbudzenie przez 2930 *Mg* odpowiada prawie dokładnie przejściu $B_1 \rightarrow B_2$ i reemisji $B_2 \rightarrow B_1$. Z niesymetrji odpowiedniej krzywej rozkładu natężeń (fig. 1) można wywnioskować, iż minimum krzywej II odpowiada ściślej $\lambda =$ około 2910 Å. Fluorescencja antistokesowska powstaje w tym obrazie dzięki wzbudzeniu $C_1 \rightarrow C_2$ i emisji bardziej krótkofalowych promieniowań, aż do $B_2 \rightarrow B_1$.

Schemat powyższy jednak tylko w grubych zarysach zdaje sprawę z obserwowanych faktów, nie wyjaśnia np. zmienności położeń poszczególnych maximów fluktuacyjnych przy zmianie długości fali światła wzbudzającego [2]), oraz braku struktury fluktuacyjnej we fluorescencji antistokesowskiej, omawianej wyżej. Uzupełnienie tego schematu polegałoby na uwzględnieniu ruchu obrotowego cząsteczek [3]), t. j. rozpadu każdej z krzywych I i II na zbiór krzywych, typu I′ i II′, odpowiadających różnym energjom tego ruchu. Wzbudzenie długofalowe zachodziłoby raczej z krzywej I′ na krzywą II′, o spłaszczonem minimum ($C'_1 \rightarrow C'_2$ i emisja aż do $B'_2 \rightarrow B_1$).

---

[1]) Kuhn, ZS. f. Phys., *63*, 458, 1930, por. także Mrozowski, ZS. f. Phys., *87*, 340, 1934.

[2]) Świętosławska, l. c.

[3]) Mrozowski, l. c.

W dalszych doświadczeniach ze wzbudzeniem monochromatycznem pary *Cd* zastosowano również wzbudzenie możliwie krótkofalowe w obszarze poniżej prążka rezonansowego $1^1S_0 - 2^1P_1$ 2288 Å (prążki 2265, 2195 i 2144 Å *Cd*). Okazało się przytem, że pasmo v. d. Lingena nie występuje zupełnie, natomiast jest emitowane pasmo w dziedzinie widzialnej 3800—5000 Å, oraz prążek rezonansowy $1^1S_0 - 2^3P_1$ 3261 Å. Najprawdopodobniej, absorbcja wskazanych prążków przeprowadza układ 2 atomów *Cd* z krzywej I na krzywą „rozpadową" III, skąd niema bezpośredniego przejścia do tej części krzywej II, która reprezentuje stany początkowe dla emisji pasma v. d. Lingena.

Zakład Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 25 września 1934.

Bei der Gelegenheit einer früheren Arbeit des Verfassers [1]) über die Fluoreszenz des *Cd*-Dampfes wurde bemerkt, dass der Bau der ultravioletten (sg. van der Lingenschen) Fluktuationsbande in eigenartiger Weise von der Art der Anregung abhängt. In der, bei kurzwelliger (2300 Å) Anregung, von der erregenden Linie bis etwa 3050 Å reichenden Bande, änderten sich nämlich bei der Anregung mit der *Mg*-Gruppe 2800 Å nicht nur die Lagen einzelner Fluktuationen im Gebiete 2800 — 3000 Å, sondern auch verschob sich das langwellige Ende des ganzen Systems in der Richtung nach kleineren λ hin. Die genannten Veränderungen der Bande sind nur gering [2]), wenn die erregenden Linien in das Gebiet von etwa 2300 Å bis etwa 2600 Å fallen; sie drängten sich der Aufmerksamkeit erst auf, als man die oben erwähnte langwellige Anregung mit dem *Mg*-Funkenlicht angewandt hatte.

Die auf den Begriff der Franck-Condonschen Potentialkurven basierten Vorstellungen über das Zustandekommen der Fluoreszenz der *Hg*-, *Cd*- und *Zn*-Dämpfe lassen ein solches Verhalten der ultravioletten Bande verständlich erscheinen. Im Zusammenhang damit konnte erwartet werden, dass ein Versuch, die Fluoreszenz mit noch längeren Wellen monochromatisch anzuregen, vielleicht neue Züge dieser Erscheinung zutage bringen wird, die für ihre Deutung von Nutzen sein könnten. In dieser Absicht wurde die vorliegende Arbeit unternommen.

---

1) Kapuściński, C. R. Soc. Pol. de Phys. fasc. VIII, 5, 1927; Bull. Acad. Pol., 1, 1927.

2) Świętosławska, dieser Band, S. 261.

Experimentelles.

Da die bei den Untersuchungen über die Fluoreszenz der Metalldämpfe angewandte experimentelle Anordnung schon mehrmals beschrieben worden sind, darf man sich hier kurz fassen. Der in einem zylindrischen Quarzgefäss befindliche *Cd*-Dampf war bei den Versuchen immer gesättigt: seine Temperatur betrug meist etwa 750° *C*, entsprechend einem Dampfdruck von rund 1 Atm. Der Dampf wurde mit dem mittels eines Quarzmonochromators (Leiss) ausgesonderten Licht bestrahlt. Da die monochromatisch erregte Fluoreszenz sehr schwach ist, mussten relativ weite Spalte im Monochromator (0.5 mm), sowie im Spektrographen (0.10—0.17 mm) verwendet werden. Der Grad der spektralen Reinheit des benutzten Erregungsgebietes wurde stets mittels Kontrollaufnahmen des durchgelassenen Lichtes geprüft: in allen untersuchten Fällen war der evtl. Einfluss fremden Lichtes ganz zu vernachlässigen. Als eine experimentelle Eigenart, die sich sehr nützlich erwies, mag erwähnt werden, dass der Austrittsspalt des Monochromators horizontal aufgestellt wurde, wodurch das Fluoreszenzbündel (in horizontaler Richtung gesehen) von der „Kante" her beobachtet werden kommte. Dies hatte eine bedeutende Steigerung seiner Oberflächenintensität—also auch derjenigen seines Bildes auf dem Spektrographenspalt—zur Folge, im Vergleich mit der Intensität des Bündels bei gewöhnlicher Aufstellung des Monochromators. Das führte zu bedeutender Verkürzung der Belichtungszeiten, die allerdings noch 1—10 Stunden, je nach den Anregungsbedingungen dauerten. Die Spektren wurden mittels eines kleinen Fuesschen Spektrographen photographiert.

Neben den Fluoreszenzaufnahmen wurden auf dieselben Platten Intensitätsmarken, bestehend aus einigen, in bekannten Verhältnissen mitteis Abstandsänderung abgeschwächten *Cd*-Funkenspektren, aufgedruck. Da die Intensitätsmessungen ohnehin einen mehr orientierenden Charakter trugen, hielt man sich für berechtigt, den Reduktionsfaktor für die Plattenempfindlichkeit (in Abhängigkeit von λ) der Auswertung einer anderen Platte derselben Sorte („Opta" von Lumière-Jougla), die auf dieselbe Weise entwickelt worden war, zu entnehmen [1]). Die Photometrierung wurde mit Hilfe eines Mollschen Mikrophotometers ausgeführt. Einige Beispiele der auf Intensitäten umgerechneten Kurven sind in der Fig. 1, zusammengestellt.

---

[1]) Frau I. Mrozowska danke ich für die freundliche Überlassung dieser Platte.

Ergebnisse und Diskussion.

Es wurden folgende monochromatische Anregungen benutzt: *Hg II*-Linie 2848 Å, *Cd I*-Linie 2881 Å, *Mg II*-Gruppe 2929—2935 Å, *Hg I*-Linie 2967 Å, *Cd I*-Linie 2981 Å. In dieser Reihenfolge fortschreitend, bemerken wir (s. Fig. 1), dass die van der Lingensche Bande (die noch bei Anregung mit 2800 Å fünf deutliche Fluktuationsmaxima im Bereich 2840—2975 Å aufweist) bei der Erregung mit 2848 Å schon zu einer einzigen Fluktuation (ausser dem Reemissionsmaximum) entartet, die sich

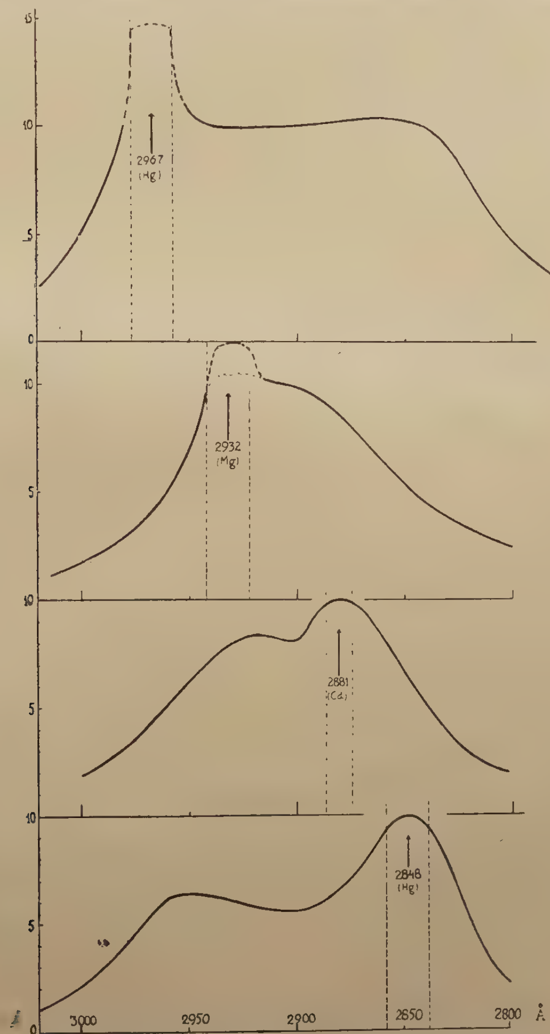


Fig. 1.

bei der 2881 Å - Erregung weiter der erregenden Linie nähert, so dass sie mit derselben fast zusammenfliesst. Bei der Anregung mittels der *Mg* Gruppe 2932 Å ist die Fluktuationsbande von dem Reemissionsmaximum bereits nicht zu trennen: man erhält hier sozusagen fast reine „Molekularresonanz", wobei freilich die kurzwellige Seite der Fluktuation bereits stärker ausgebildet ist, so dass der Schwerpunkt der Emission irgendwo in die Gegend von 2910 Å fällt. Es lag die Vermutung nahe, dass bei noch langwelligerer Anregung die Fluoreszenz, wenn überhaupt vorhanden, in ihrem Hauptteil den antistokesschen Charakter tragen würde. Der Versuch mit der 2967- und 2981 Å - Anregung hat diese Vermutung vollkommen bestätigt: wie die Fig. 1. zeigt, hat man im ersteren Fall mit einer fast ausschliesslich antistokesschen Fluoreszenz zu tun, die von der erregenden Wellenlänge sich etwa 200 Å nach kurzen Wellen hin erstreckt. Die 2981 - Linie regt eine Emission von demselben, vielleicht noch stärker ausgeprägten Charakter, an, nur viel schwächer, da die Absorption bei solch langen Wellen schon recht gering ist. Deshalb haben auch die Versuche, noch grössere Wellenlängen zur Fluoreszenzanregung zu verwenden, gescheitert.

Es ist bemerkenswert, dass die antistokessche Fluoreszenz ganz kontinuierlich, ohne Fluktuationsstruktur, erscheint, obwohl die in dasselbe Spektralgebiet (3000—2800 Å) fallende stokessche Fluoreszenz bei Anregung mit λ 2800 Å einige deutliche Fluktuationen, deren langwelligste bei etwa 2970 Å liegt, zeigt. Wie wir sehen werden, geben die auf dem Verlauf der Potentialkurven basierten Betrachtungen wenigstens Anhaltspunkte zur Erklärung dieses Sachverhalts.

Das Enstehen der van der Lingenschen Bande im *Cd*-Dampf, wie auch der analogen Steubingschen Bande im *Hg*-Dampf, deutet man bekanntlich [1]) auf folgende Weise. Zwei zusammenstossende normale Atome, deren relative potentielle Energie durch die Kurve I (Fig. 2) gegeben ist, absorbieren im „Zustand" A_1 ein Photon, wodurch sie unter Umbau der Elektronenkonfiguration in ein stärker gebundenes Molekül (Kurve II) verwandelt werden. Das so erhaltene, im allgemeinen stark schwingende Molekül, wird nun durch Stösse in benachbarte niedrigere Schwingungszustände überführt; indem es später auf die untere Potentialkurve zurückkehrt, wird Strahlung emittiert, entweder als Reemission der erregenden Wellenlängen (Übergang $A_2 \longrightarrow A_1$), oder als ein System mehr nach langen Wellen hin gelegener Fluktuationen ($B_2 \longrightarrow B_1$, $R_2 \longrightarrow R_1$, $C_2 \longrightarrow C_1$, ...). Das langwellige Ende dieses Systems würde den Übergängen $D_2 \longrightarrow D_1$ entsprechen;

---

[1]) Kuhn, ZS. f. Phys., *63*, 458, 1930; Vgl. auch Mrozowski, ZS. f. Phys., *87*, 340, 1934.

dabei könnten einige der letzten Fluktuationen zusammenfliessen, wenn die beiden Kurven I und II in der Nähe von D_2D_1 und C_2C_1 annähernd parallel verliefen. Das würde die eigenartige, verbreiterte Form der langwelligsten Fluktuation bei kurzwelliger Anregung erklären [1]).

And der Hand des Schemas der Fig. 2 wird das Vorrücken des langwelligen Endes (bei langwelliger Anregung) nach kurzen Wellen hin, verständlich, wie auch der Umstand, dass diese Erscheinung bei einer relativ noch kurzwelligen Anregung wenig ausgesprochen ist. Die fast reine Reemission bei der 2932 Å-Anregung entspricht dem Übergang $R_2 \longrightarrow R_1$, das vom Vibrationsniveau $v' = 0$ nach unten führt. Die langwellige Anregung im Gebiete $C_1 \longrightarrow C_2$ hat die antistokessche bis zu den Übergängen $B_2 \longrightarrow B_1$ reichende Fluoreszenz zur Folge.

Es muss jedoch zugestanden werden, dass die obige Erklärung der Entstehung der v a n d e r L i n g e nschen Bande höchstens qualitativ ist und nur in grossen Zügen zutreffen kann. Es werden in ihr z. B. die Wellenlängenänderungen einzelner Fluktuationen bei variabler Anregung, sowie die Strukturlosigkeit der antistokesschen Fluoreszenz nicht erklärt. In letzter Zeit wurde der Versuch gemacht, das einfache, für rotationslose Moleküle gültige, Schema *zweier* Potentialkurven durch eine Schar neuer, *rotierenden* Molekülen entsprechender, Kurven zu vervollständigen [2]). Der Hauptzug an dieser Auffassung ist der, dass je l a n g w e l l i g e r die Anregung, je n ä h e r also die vorbeifliegenden Atome aneinander geraten, desto g r ö s s e r ist im Mittel die „Rotationsenergie" der Quasimoleküle, die bei der Absorption des Photons während des nicht zentralen Stosses zur echten Rotationsenergie des Moleküls im oberen Elektronenzustand wird. Wie bekannt, geht der Einfluss der Rotation auf die Gestalt der Potentialkurven in der Richtung, dass die Zerfallskurven steiler verlaufen, dagegen im Falle der Kurven mit starkem Minimum wird das letztere flacher (bis zum völligen Verschwinden bei genügend starker Rotation), und es entsteht ein flaches Maximum, welches bei rotationslosen Molekülen fehlt (s. gestrichelt gezeichnete Kurven I′ und II′, Fig. 2).

Die Einführung des neuen Parameters, d. h. die Bildung einer Schar von Potentialkurven statt einer einzigen Kurve, erlaubt offenbar eine qualitative Erklärung der Änderungen in der Lage der Fluktuationen bei variabler Anregung. Vorläufig bleibt freilich diese Erklärung r e i n qualitativ, denn eine genaue Bestimmung der Gestalt und der relativen Lage

[1]) Diese letztere Auffassung ist von Hrn. S o s n o w s k i vorgeschlagen worden.

[2]) M r o z o w s k i, l. c.

der Potentialkurven würde nicht nur genaue Wellenlängen- sondern auch Intensitätsmessungen im Fluktuationssystem bei verschiedenen Anregungsbedingungen voraussetzen, die zurzeit noch fehlen. Es muss auch bemerkt werden, dass eine der Hauptannahmen dieser Auffassung (dass die Schwingungsenergie bei den Stössen in Mengen abgegeben werden kann, die gross sind im Vergleich mit den Mengen, die die Rotationsenergie austauscht) Schwierigkeiten begegnet, die keineswegs als erledigt angesehen werden dürfen.

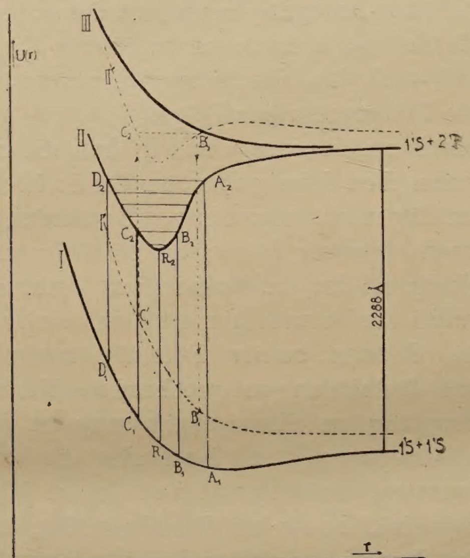


Fig. 2.

Die Strukturlosigkeit der antistokesschen Fluoreszenz ($C'_1 \rightarrow C'_2$ und nachher $B'_2 \rightarrow B'_1$) wäre in diesem Bilde der Flachheit des Minimums der oberen Kurve zuzuschreiben, die ein Zusammenrücken einzelner Schwingungsniveaus (und daher ein Zusammenfliessen der Fluktuationen) zu Folge hat.

Im weiteren Verlaufe der Experimente wurde auch der Versuch unternommen, den *Cd*-Dampf mit sehr kurzwelligem Licht monochromatisch anzuregen. Es hat sich herausgestellt, dass in dem Spektralgebiet von der Resonanzlinie $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$ 2288 Å an (nach kurzen Wellen hin), die van der Lingensche Bande nicht angeregt wird; die dabei verwendeten Linien waren: *Cd* 2265, 2195, 2144 Å. Es wurde nur die Bandenfluoreszenz im sichtbaren Gebiet sowie die $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$ Resonanzlinie 3261 Å, erhalten. Die Absorption im ferneren Ultraviolett, unterhalb 2288 Å, lässt also keinen Übergang auf den in der Emis-

sion der von der Lingenschen Bande beteiligten Teil der Potentialkurve II, Fig. 2, zu. Dies bedeutet wiederum eine Bestätigung der durch die Systematik der Spektren geforderten Annahme betreffs Gestalt und Lage der Potentialkurven des $1\,{}^1S + 2\,{}^1P$ Zustandes des Cd_2-Moleküls. Wahrscheinlich haben wir hier mit der Überführung des Moleküls auf die Zerfallskurve III dieses Zustandes, die sich für grosse Kernabstände asymptotisch der stabilen Kurve II nähert, zu tun.

Das Auftreten der sichtbaren Bande 5000—3800 Å und der Resonanzlinie 3261 Å wäre dabei dem in seinen Einzelheiten noch nicht gut bekannten Prozess zuzuschreiben, der die Cd_2-Moleküle mit grosser Ausbeute von den höher angeregten $1\,{}^1S + 2\,{}^1P$ Zuständen in die $1\,{}^1S + 2\,{}^3P$ Zustände überführt.

Die Klärung zahlreicher hier auftauchender Fragen ist zum grossen Teil an genaue quantitative Untersuchung der Intensitäten, sowohl in Absorption wie in Emission, in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, gebunden. Diesbezügliche Versuche sind in Vorbereitung.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski, für sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit und viele anregende Diskussionen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Institut für Experimentalphysik der Universität Warschau.

Eingegangen am 25. September 1934.